

SÉRIE A, n° 263
N° D'ORDRE : 287

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Elsayed Abdel-Rahim HÉGAZI

Licencié ès sciences de l'Université Egyptienne du Caire

1^{re} THÈSE. — I. Contribution à l'étude de l'action de l'acide sulfocyanique sur la cellulose et sur les alcools.

H. "Chlorure de thio-urée", chlorure de l'acide thionecarbamique ou chlorure de thiocarbamyle.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 28 juin 1933, devant la Commission d'examen

Président : M. E. BLAISE

Examineurs : { M^{me} RAMART-LUCAS
M. V. AUGER

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVÉ & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1933

SÉRIE A, n° 263
N° D'ORDRE : 287

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Elsayed Abdel-Rahim HÉGAZI

Licencié ès sciences de l'Université Egyptienne du Caire

1^{re} THÈSE. — I. Contribution à l'étude de l'action de l'acide sulfocyanique sur la cellulose et sur les alcools.

II. "Chlorure de thio-urée", chlorure de l'acide thionecarbamique ou chlorure de thiocarbamyle.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 28 juin 1933, devant la Commission d'examen

Président . M. E. BLAISE

Examineurs : { M^{me} RAMART-LUCAS
 { M. V. AUGER

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
EMILE PICARD.
Rémy PERRIER.
Léon BRILLOUIN.
A. DEREIMS.

E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT.....	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN.....	Chimie générale.
Emile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS.....	Aviation.
Jean PERLIN.....	Chimie physique.
H. ABRAHAM.....	Physique.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonctions et théorie des transformat.
A. COTTON.....	Physique.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY.....	Physique.
Charles PEREZ.....	Zoologie.
Léon BERTRAND.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
P.-A. DANGEARD.....	Botanique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
Paul MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LUTAUD.....	Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH.....	Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
H. BÉNARD.....	Mécanique expérimentale des fluides
E. ESCLANGON.....	Astronomie.
L. BLARINGHEM.....	Botanique.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
A. GUILLIERMOND.....	Botanique (P. C. N.).
H. BEGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE.....	Théories physiques.
G. RIBAUD.....	Hautes températures.

E. PÉCHARD.....	Chimie (Enst P. C. N.).	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
A. GUILLET.....	Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS.....	Chimie organique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	P. JOB.....	Chimie générale.
E. DARMOIS.....	Physique.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
A. DEBIERNE.....	Radioactivité.	PRENANT.....	Zoologie.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	VILLEY.....	Mécan. physique et expérimentale.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	BORN.....	Zoologie (P. C. N.).
L. JOLEAUD.....	Paleontologie.	COMBES.....	Sciences nat. (P. C. N.).
H. MOUTON.....	Chimie physique.	GARNIER.....	Mécanique rationnelle.
F. PICARD.....	Zoologie (Evol. des êtres organisés).	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
M. FRÉCHET.....	Calcul des Probabil. et Physiques mathémat.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
FOCH.....	Méc. expér. des fluides.	TOUSSAINT.....	Techn. Aéronautique.
		M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).

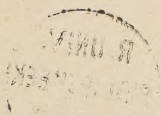
Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK.



A MES PARENTS

A MA PATRIE

A LA MÉMOIRE DE MON FRÈRE





Digitized by the Internet Archive
in 2026

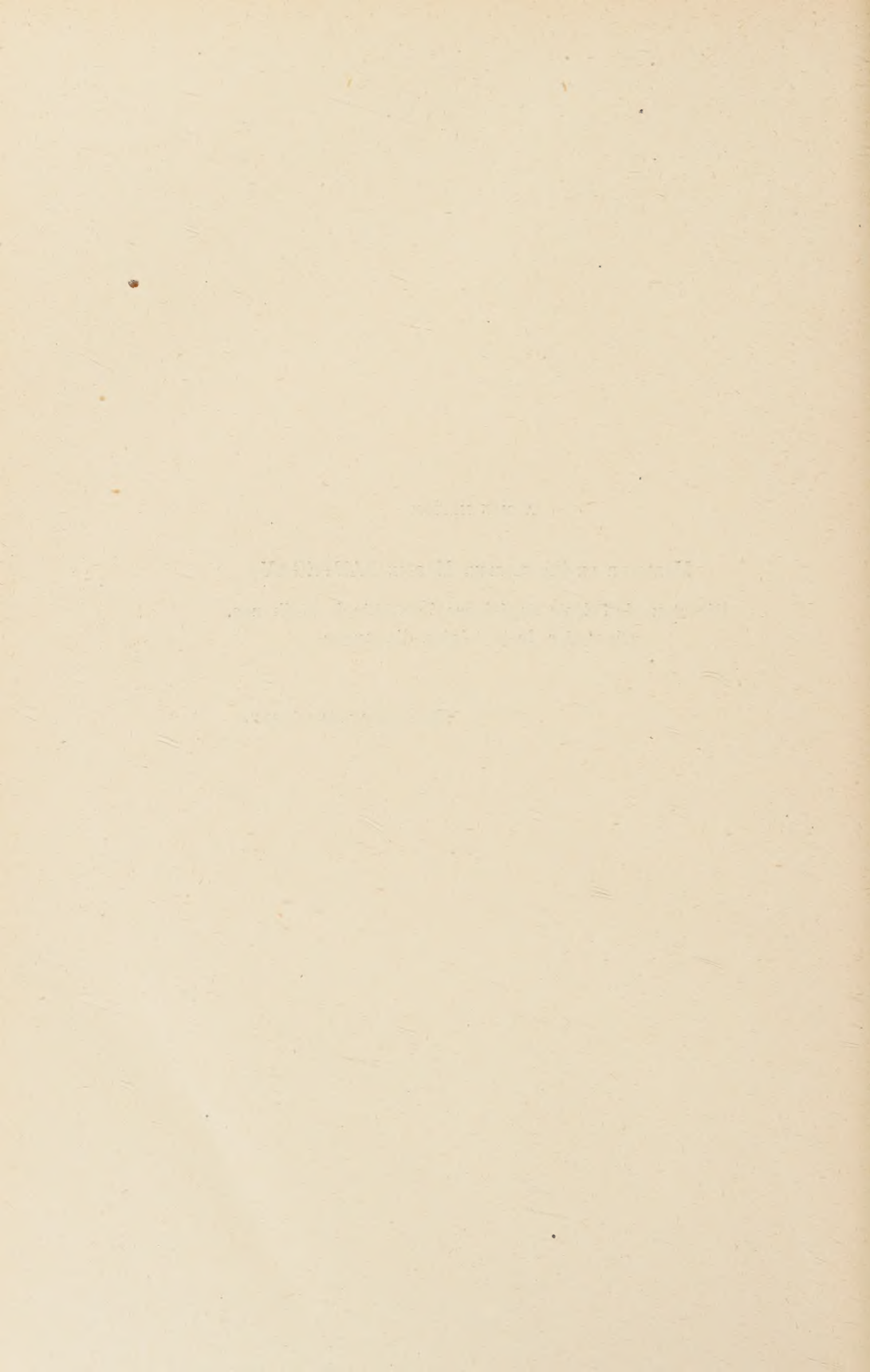
https://archive.org/details/IA41553009_0073

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR MARTIN BATTEGAY

Directeur de l'Ecole supérieure de chimie de Mulhouse.
Chevalier de la Légion d'honneur

Hommage respectueux.



AVANT-PROPOS

« Ce travail a été exécuté au laboratoire de l'Ecole
« supérieure de Chimie de Mulhouse, à l'instigation de
« M. le Professeur Battegay, au cours des années 1930-
« 1931 et 1931-1932. »

« Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma vive recon-
« naissance et tenter ma gratitude pour les précieux con-
« seils et son aide efficace que n'a cessé de me témoigner
« M. Battegay pendant toute la durée de ce travail ».

« Je remercie également M. L. Denivelle, assistant au
« laboratoire de chimie organique pour l'aide qu'il m'a
« fournie au cours de la rédaction de cette thèse ».

Contribution à l'étude de l'action de l'acide sulfocyanique sur la cellulose et sur les alcools

“ Chlorure de thio-urée ”, chlorure de l'acide thionecarbamique ou chlorure de thiocarbamyle

INTRODUCTION

Les éclaircissements récents de la nature chimique de la cellulose donnent un attrait particulier à tout problème qui permet de vérifier les caractéristiques de cette nature. L'action des acides sur la cellulose devrait ainsi régulièrement donner lieu à deux genres de réaction, suivant qu'ils agissent avec ou sans le concours d'eau. Dans le premier cas, l'acide peut créer une désagrégation hydrolytique susceptible d'aller jusqu'au terme ultime, le glucose, dans le second cas, en milieu plus ou moins anhydre, il peut fournir des éthers sels de la cellulose.

Certains acides, toutefois, qui sont parfaitement capables de former avec les alcools ordinaires, des esters, sont à cet égard, en défaut vis-à-vis de la cellulose. L'acide chlorhydrique, par exemple, et ses congénères qui hydrolysent parfaitement la cellulose en présence d'eau, ne l'estérifient pas. Le gaz chlorhydrique peut conduire, il est vrai, en milieu anhydre approprié, à de l' ω chlorméthyl-

furfurol (1), et l'acide fluorhydrique, au fluorure de glucosyle $C_6H_{11}O_5F$ (2).

L'expérience semble d'ailleurs indiquer que seuls les acides hydroxylés, se prêtent à l'estérification de la cellulose, et l'acide sulfocyanique, dont l'action sur la cellulose et sur les alcools, fait l'objet de la première partie du présent travail, ne se prêterait, par conséquent, pas à l'estérification. Les résultats des essais que nous avons exécutés jusqu'à présent, n'infirment pas cette considération.

L'acide sulfocyanique, qui présente d'autre part, le phénomène de tautométrie, permet d'envisager, à côté de la forme normale $H-SCN$, l'isomère isosulfocyanique $HN=C=S$, et il offre, dans son action sur des alcools, outre l'estérification, d'autres possibilités sur lesquelles nous reviendrons plus loin.

Dans un premier chapitre, l'action de l'acide sulfocyanique sur la cellulose a été étudiée, en absence de toute humidité, sans qu'on ait pu déceler une réaction quelconque : la cellulose reste inaltérée. L'acide sulfocyanique, à l'état aqueux, qui a donné, d'après les publications antérieures, des résultats contradictoires, conduit incontestablement, d'après nos essais, à une réaction hydrolytique.

L'étude de cette action nous a amené à contrôler et à vérifier les propriétés de l'acide sulfocyanique, tel quel, en présence d'éther anhydre, et en milieu aqueux. Nous avons pu de cette manière, d'une part, préciser les circons-

1. Fenton et Gostling, *Journ. of Chem. Soc.*, 1901, t. 79, p. 361 et 808.

2. Fridenhagen et Cadenbach, *Ztscht. f. ang. Chem.*, 1933, 113.

tances qui assurent à l'acide sulfocyanique une stabilité suffisante pour les recherches à effectuer et, d'autre part, observer l'existence, à température ordinaire, d'une modification *liquide*, peu stable, se polymérisant. Cette dernière pourrait correspondre à de l'acide isosulfocyanique HNCS, puisqu'en effet, dans ces mêmes conditions, l'acide sulfocyanique normal est gazeux et bien plus stable.

Dans un deuxième chapitre, en tenant compte de la nature tautomère de l'acide sulfocyanique, nous examinons son action sur les alcools en limitant provisoirement cet examen aux alcools simples. L'action sur ces alcools fournit des résultats différents suivant la température et selon qu'il y a absence ou présence de catalyseurs ou de déshydratants.

L'étude de l'emploi de catalyseurs qui a conduit à utiliser également l'acide chlorhydrique, a permis d'établir les conditions pour la synthèse du « chlorure de thio-urée. »

Celui-ci, pour ainsi dire inconnu jusqu'à présent, fait l'objet de la deuxième partie du travail.

PREMIÈRE PARTIE

Contribution à l'étude de l'action de l'acide sulfocyanique sur la cellulose et sur les alcools

Les indications que nous trouvons dans la littérature au sujet de l'action de l'acide sulfocyanique sur la cellulose sont plutôt parcimonieuses et d'ailleurs des plus contradictoires. Elles concernent l'action hydrolytique désagrégeante de l'acide sulfocyanique sur la cellulose du coton, transformée en « hydrocellulose » (1). L'acide sulfocyanique présenterait, par conséquent, une allure réactionnelle semblable à celle des acides minéraux qui produisent cette même transformation et conduisent, le cas échéant, au terme ultime de l'hydrolyse, le glucose.

1. Kurt Hess, *Die Chemie der Cellulose*. Leipzig, 1928, p. 439 et suiv.

CHAPITRE PREMIER

A. — PARTIE THÉORIQUE

Nous nous sommes occupés, en premier lieu, de cette action hydrolytique désagrégeante et des contradictions auxquelles son étude a donné lieu. Ces dernières ne peuvent être mieux illustrées qu'en traduisant le texte qui figure, à ce propos, dans l'excellent ouvrage sur la cellulose de C. Schwalbe (1) :

« L'acide sulfocyanique agit sur la cellulose apparemment dans les mêmes conditions que les acides minéraux. Le coton est affaibli et il y a, par conséquent, lieu d'admettre la formation d'hydrocellulose. En employant du rhodanate d'alumine dans les roses d'alizarine vapeur, et en omettant, avant le vaporisage, le passage du coton imprimé dans une atmosphère d'ammoniac, l'acide sulfocyanique libéré, qui est facilement décomposable, affaiblit le tissu (2). D'autre part, on a cru devoir, il est vrai, considérer l'acide sulfocyanique

1. *Die Chemie der Cellulose*, 1911, p. 71.

2. Stein, *Chem. Ztg.*, t. 33, p. 233, 1909.

« comme un acide ménageant la fibre, et le substituer.
« pour cette raison, à l'acide chlorhydrique dans les pro-
« cédés de production de noir d'aniline. (1).

« Scheurer (2) a examiné l'acide sulfocyanique et l'acide
« oxalique, dans leur action sur les tissus de coton au
« moment du vaporisage et du séchage. Il établit que le
« coton n'est guère affaibli par l'acide sulfocyanique au
« vaporisage alors que la fibre est fortement affectée, et bien
« plus qu'avec l'acide oxalique au séchage. D'après Scheu-
« rer, il n'a pas été possible de déceler l'acide sulfurique
« résultant d'une décomposition de l'acide sulfocyanique.»

Les mêmes contradictions se poursuivent, par ailleurs, dans la proposition de Storck (3) qui considère l'acide sulfocyanique comme un acide faible en préconisant l'emploi des rhodanates d'alumine comme mordants dans l'impression des rouges et rose d'alizarine, pour empêcher que les couleurs d'impression en question, à l'encontre de celles faites à base d'autres sels d'alumine, attaquent le fer. On protège ainsi la laque rose vis-à-vis des ternissures produites par ce dernier métal.

Nous pensons que dans ce cas, l'effet avantageux de l'acide sulfocyanique n'est pas nécessairement imputable à un faible degré d'acidité mais que, dans les rhodanates d'aluminium et de fer, l'acide peut être lié sous une forme complexe mettant le groupe SCN à l'abri d'une dissociation aussi bien hydrolytique qu'électrolytique.

1. Kielmeyer, *Noir d'aniline*, p. 12.

2. *Bull. Soc. Ind.*, Mulhouse, 1904.

3. Storck, *Handbuch der Färberei*, Knecht, Rawson et Löwenthal, éd. 1893, p. 339.

Des expériences inédites exécutées par MM. Battegay et Buxtorf montrent, par ailleurs, que la présence d'un excès de certains autres sels d'alumine, par exemple sulfate d'alumine, suffit à empêcher le sel de fer correspondant de ternir la laque d'alumine formée avec l'alizarine ; le sulfocyanate d'alumine pourrait agir de la même manière. Nous signalerons que Scheurer avait déjà préconisé l'addition de chlorure d'aluminium dans les couleurs d'impresion pour la production des rouge et rose d'alizarine, afin d'empêcher la ternissure violette par des traces de fer (1).

Knecht, Rawson et Löwenthal, dans leur ouvrage sur la *Teinture des Textiles* (2) proposent, d'autre part, pour la préparation du sulfocyanate d'alumine, par dédoublement entre sulfocyanate de baryum ou calcium et sulfate d'alumine, d'ajouter, au cas où ce dernier serait acide, du sulfocyanate de potassium ou d'ammonium pour, soi-disant, neutraliser l'acide sulfurique.

Toujours en considérant tacitement l'acide sulfocyanique comme un acide faible, W. J. S. Grawitz (3), envisage, pour combattre l'affaiblissement de la fibre dans la production du noir d'aniline, l'emploi, entre autres, de sulfocyanate d'aniline en lieu et place du chlorhydrate. Il convient cependant de remarquer, que l'emploi du sulfocyanate d'aniline n'est pas uniquement fonction de l'acidité de l'acide sulfocyanique, il faut encore tenir compte du fait que, déjà à la température de 80°, ce sulfocyanate (4)

1. Scheurer, *Bull. Soc. Ind.*, Mulhouse, t. 97, p. 473, 1925.

2. Edition 1895, p. 338.

3. Br. fr., n° 244121 du 5 janvier 1895.

4. Salkowski, *D. chem. Ges.*, t. 24, p. 2728, 1891.

se transforme quantitativement en phénylthiourée dépourvue de toute acidité. Il en est évidemment de même dans le cas des sulfocyanates d'ammoniac ou d'amines employées pour la production de noir d'aniline.

Pour ce qui est du rhodanate de p. phénylènediamine, qui fait l'objet d'un brevet de K. Schmidt (1) où l'acide sulfocyanique est encore rangé parmi les acides faibles, nous sommes en présence d'un adjuvant qui est susceptible d'agir à la fois comme catalyseur, par suite de la présence de p. phénylènediamine puis comme rhodanate. Celui ci forme, sans doute, par exposition à de la vapeur d'eau à 100°, de la p. aminophénylènethiourée ou de la phénylènebisthiourée (2), composants de nature franchement basique, capables de capter l'acide minéral nocif libéré dans la réaction.

Aux contradictions évidentes que nous venons de résumer, il y a lieu d'opposer le fait incontestable que l'acide sulfocyanique aqueux est un acide fort dont le degré d'acidité est comparable à celui de l'acide chlorhydrique. Ce fait se dégage avec netteté des investigations d'Ostwald (3) qui précise définitivement le degré d'acidité par des mesures de la conductibilité électrique des solutions aqueuses et par leur action sur les éthers-sels. Mais, l'acide sulfocyanique étant éminemment altérable tant en solution aqueuse qu'à l'état pur, il peut se produire des confusions dans l'appréciation de son acidité. Nos recherches montrent toutefois qu'avec l'acide sulfocyanique

1. Br. fr., n° 643678.

2. Liebmann A., 221, 11, 1893.

3. Zeit. An. Chem., 77, p. 51.

aqueux, cette altération ne se produit qu'à partir d'une certaine concentration.

L'acide sulfocyanique anhydre est si délicat à obtenir à l'état pur, que les différents auteurs (1) qui s'en sont occupés, ne sont pas encore complètement d'accord quant à ses propriétés.

En nous reportant, pour la préparation de l'acide pur, aux indications de Rück et Steinmetz (2) qui sont les plus récentes en date, et, qui indiquent des précautions particulièrement judicieuses, l'acide sulfocyanique à température et sous pression ordinaires, se présente sous forme d'un gaz relativement stable à l'abri de l'humidité. Il peut être condensé par la neige carbonique en un solide bien cristallisé fondant ensuite à $+ 5$. Nos propres essais, que nous décrivons dans la partie expérimentale, et qui permettent d'atteindre l'acide sulfocyanique plus facilement et avec de meilleurs rendements, ont donné un point de fusion de $+ 9^{\circ}$. Le produit fondu est un liquide incolore qui, d'après les auteurs cités, se polymérise immédiatement. Nous avons réussi à en redistiller une certaine fraction à 12° et sous 12 mm., peut-être à la suite d'une dépolymérisation partielle. Il n'est pas douteux que de nombreux facteurs accentuent la fragilité de l'acide sulfocyanique.

En exposant de la cellulose de coton soigneusement desséchée à 110° , à de l'acide sulfocyanique gazeux, celui-ci est pour ainsi dire sans action aussi bien à froid qu'à des températures atteignant 100° : il n'y a, par ailleurs, dans ces

1. Lévy et Rosenheim, *D. chem. Ges.*, t. 40, p. 2167, 1907; Rück et Steinmetz, *Zeitf. f. anorg. Chem.*, t. 77, p. 53, 1912.

2. *Loc. cit.*

conditions, aucune absorption d'acide sulfocyanique décelable par une augmentation de poids.

Nous constatons, à cet égard, similitude parfaite avec l'action du gaz chlorhydrique dans les mêmes conditions. Cette similitude se retrouve dans l'action de l'acide sulfocyanique gazeux sur de la cellulose humide, laquelle absorbe du gaz sulfocyanique en proportion qui semble être fonction du degré d'humidité; en effet plus cette humidité est prononcée, plus l'absorption d'acide sulfocyanique est importante. Dans ce cas, tout en se polymérisant et se décomposant lentement, il se comporte comme un acide désagrégeant; au bout d'à peu près 4 heures, la cellulose se colore et manifeste alors des propriétés réductrices.

Enfin, en employant l'acide sulfocyanique pur, sous la forme congelée, et en le déposant à une température inférieure à 10° sur la cellulose convenablement desséchée, celle-ci demeure inaltérée puisqu'elle ne révèle aucun pouvoir réducteur.

Pour en revenir aux solutions aqueuses de l'acide sulfocyanique, les indications de la littérature (1) sont

1. C'est Wöhler (a) qui a signalé en premier lieu les décompositions de l'acide sulfocyanique en solution aqueuse concentrée. Il constata la formation, à côté d'acide cyanhydrique, d'un produit jaune orangé insoluble dans l'eau froide, qu'il nomma acide isopersulfocyanique. Glütz (b) assigna à ce produit la formule (III).

En effet, d'une part l'hydrogénation provoque une scission en thio-urée et sulfure de carbone et d'autre part, l'action de l'aniline donne naissance à du phénylthiobiuret (IV).

Klason remarqua (c), lors de la décomposition de l'acide sulfocyanique en solution très concentrée, la présence, à côté des produits reconnus par Wöhler et Glütz, d'un dimère de l'acide sulfocyanique. Fleischer (d) avait d'ailleurs déjà fait la synthèse d'un sel de cet acide par action

a) Wöhler, *Gilbert's Ann.*, 1, t. 69, p. 271.

b) *D. chem. Ges.*, t. 3, p. 346.

c) *J. f. prakt. Chem.*, t. 38, p. 366 (2).

d) *Lieb. Ann.*, t. 179, p. 204.

d'accord pour admettre qu'à partir d'une concentration de 5 %, et déjà à température ordinaire, il se produit une décomposition en acides xanthydrique (I) et cyanhydrique. Klason (1) remarque que dans le cas des solutions concentrées cette décomposition peut être accompagnée de la formation d'acide cyanimidodithio-carbonique (II).

Les mêmes solutions aqueuses portées à ébullition subissent une décomposition (2) plus rapide et plus com-

d'alkali à froid sur l'acide isopersulfocyanique. Klason attribue au sel de potassium de ce dernier acide la formule (V) où les atomes de métal sont liés aux atomes de soufre, car ce sel par action de chlorure de méthyle donne un éther diméthylque libérant des mercaptans par action d'acide. Le dimère du sel de l'acide sulfocyanique, dérivant du sel de l'acide isopersulfocyanique par élimination de soufre, répond à la formule VI.

L'acide correspondant (VII) serait instable et se transposerait en acide isodithiocyanique (VIII) stable, composé qui par action de soufre donne à nouveau de l'acide isopersulfocyanique.

Ces différentes relations étant établies, Klason explique de la manière suivante la décomposition des solutions aqueuses concentrées d'acide sulfocyanique. D'une part une molécule d'acide se scinde en acide cyanhydrique et en soufre : $\text{HSCN} = \text{HCN} + \text{S}$. D'autre part deux molécules d'acide sulfocyanique s'unissent pour donner un dimère $(\text{HSCN})_2$ ou acide dithiocyanique normal. Celui-ci peut à la fois se transformer en acide isodithiocyanique insoluble, stable, et fixer du soufre pour engendrer l'acide persulfocyanique instable (IX). Ce dernier se transposerait en acide isopersulfocyanique stable (III).

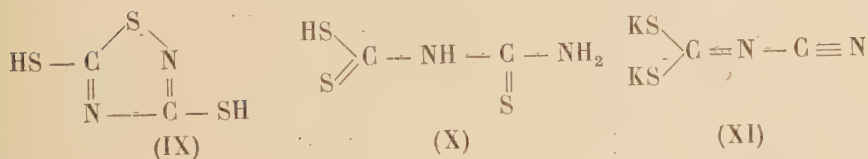
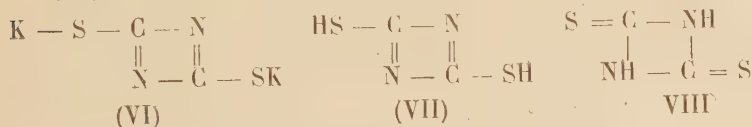
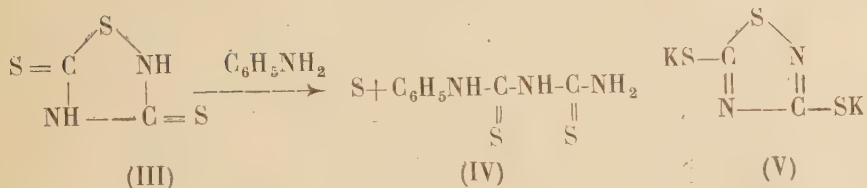
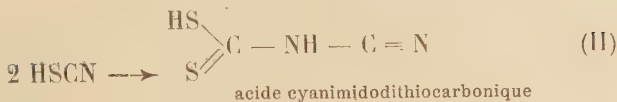
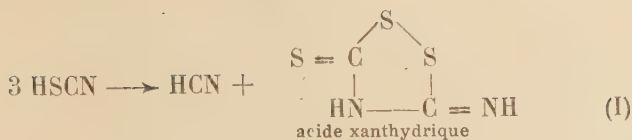
Hantzsch et Wolvekamp (*Lieb. Ann.*, t. 331, p. 277, 296), réussissent, par la suite, la synthèse du sel du dimère de l'acide sulfocyanique $(\text{KSCN})_2$ par action de sulfure de carbone sur la cyanamide et le considère comme sel de l'acide cyanimidodithiocarbonique (II). Hantzsch et W. démontrent la présence d'un groupe cyanogène dans la molécule par action d'hydrogène sulfuré qui conduit à la thio-urée substituée (X).

Les sels de l'acide cyanimidodithio-carbonique correspondraient à la formule symétrique (XI), alors que l'acide libre, stable, aurait la formule dissymétrique (II).

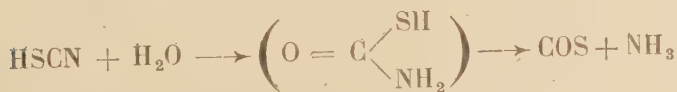
Par action de soufre sur ces sels alcalins on formerait l'acide isopersulfocyanique de Klason, que Hantzsch nomme acide xanthydrique et auquel il attribue la formule (I), mettant en évidence le voisinage de deux atomes de soufre.

1. Klason, *J. für prakt. Chem.* (2), t. 33, p. 403, 1887; Rück et Steinmetz, *Zeitf. f. ang. Chem.*, t. 77, p. 84, 1912.

2. Moissan, t. II, p. 347, 1903.



plexe; il se forme à côté d'acide xanthydrique, du gaz carbonique, de l'oxysulfure de carbone et de l'ammoniaque, résultant d'une scission d'acide thio-carbamique qui prend naissance intermédiairement :



Ces décompositions sont accélérées par la présence d'acide minéral (1). En solution concentrée, et en présence

1. Klason, *J. für prakt. Chem.*, 1887, t. 36, p. 37.

de gros excès d'acide minéral, cette décomposition, en CO_2 , H_2S et NH_3 , peut se produire même à froid.

Dans les solvants organiques, nos propres essais montrent, qu'à température ordinaire et jusque vers $35-40^\circ$, l'acide sulfocyanique se transforme en acide xanthydrique avec une rapidité qui est fonction de la concentration de l'acide mis en œuvre (1). D'autres expériences permettent d'admettre que cette altération de l'acide sulfocyanique peut être également dépendante du degré de solubilité dans le solvant employé. Dans l'éther, par exemple, où l'acide sulfocyanique est plus soluble que dans le benzène il est plus stable. La plus grande stabilité des solutions peut, il est vrai, être attribuée à la formation de la combinaison moléculaire observée par Klason (2).

Dans es solvants organiques, à partir de $50-60^\circ$, les solutions d'acide sulfocyanique donnent de l'acide cyanimidodithiocarbonique et non plus de l'acide xanthydrique.

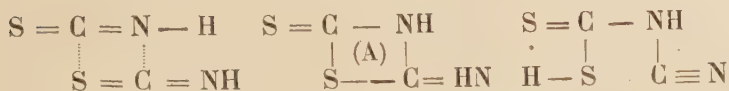
L'absence de ce dernier est, sans doute, imputable à l'hypothèse, que, dans ce cas, à température élevée, l'acide sulfocyanique ($\text{HSC} \equiv \text{N}$) se transforme, sans subir la scission en soufre et acide cyanhydrique, en la modification isosulfocyanique ou sénévolique ($\text{S} = \text{C} = \text{NH}$) qui, particulièrement réactive, formerait avec une molécule d'acide sulfocyanique non transformé, l'acide cyanimidodithiocarbonique.

1. Nous avons opéré en milieu de ligroïne, éther, benzène, toluène tétrachlorure de carbone, acide acétique glacial.

2. *J. f. pr. Chem.* (2), t. 35, p. 440.

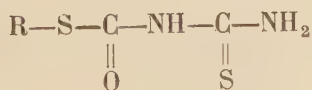


On peut, il est vrai, également admettre que l'acide isosulfocyanique intervienne seul, et passe, au préalable, par le dimère (A) suivant :

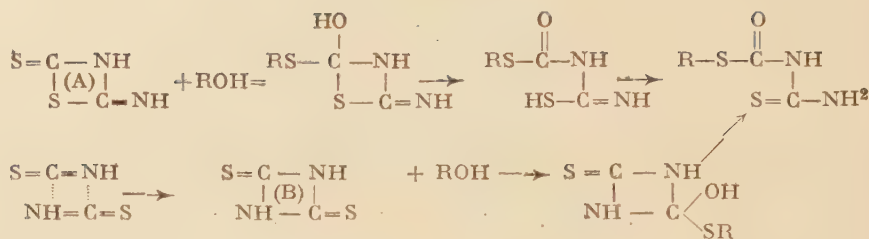


L'hypothèse de la transformation de l'acide sulfocyanique en acide isosulfocyanique paraît vraisemblable, par le fait que l'odeur piquante des solutions d'acide sulfocyanique disparaît complètement, lorsqu'on dépasse la température de 60° et réapparaît par refroidissement. D'autre part, les solutions colorées en rose, par la présence de traces de sel ferrique, se décolorent au-dessus de 40°, et recolorent à froid.

Dans le cas des solutions alcooliques portées à 50-60°, on peut enfin identifier, à côté de l'acide cyanimidodithiocarbonique, la présence d'éther dithioallophanique dissymétrique :



Sa formation ne peut guère s'expliquer autrement que par une participation de l'acide isosulfocyanique, préalablement polymérisé en dimère A ou B, qui additionne une molécule d'alcool :



Les propriétés essentielles de l'acide sulfocyanique établies, il importait, pour nos essais, de disposer de solutions suffisamment stables qui permettent le contact intime avec la cellulose. Celle-ci étant insoluble, nous rappelons que les circonstances favorables à sa réactivité, sont celles qui assurent sa parfaite perméabilité, et, le cas échéant, son gonflement.

L'eau étant à cet égard, le milieu le plus avantageux, nous avons repris, au préalable, l'examen de la stabilité des solutions aqueuses de l'acide sulfocyanique. Nous avons étudié cette stabilité en fonction de la concentration et de la température, en opérant avec des solutions dont le titre varie de n à $6n$, et à des températures, allant de 20 à 100°. Les résultats de ces expériences, qui sont consignés en détail, avec graphiques, dans la partie pratique, permettent de conclure :

Un acide $\frac{n}{4}$ supporte parfaitement pendant 9 heures, sans trop se décomposer une température de 60°; le même acide, chauffé pendant une heure entre 90 et 100°, conserve encore 50 % de son acidité primitive.

L'acide sulfocyanique demi-normal ou d'une concentration inférieure à $\frac{n}{2}$, supporte, par contre, sans décompo-

sition appréciable, d'être chauffé pendant 1 à 2 heures à 100°.

La cellulose du coton, macérée, à cette température, dans des solutions d'acide sulfocyanique $\frac{n}{4}$ et $\frac{n}{6}$ et même $\frac{n}{10}$ et $\frac{n}{20}$ est fortement altérée. Cette altération se traduit très nettement, entre autre, par la détermination des indices de cuivre.

Nous avons provoqué des altérations analogues de la cellulose par vaporisation d'un quart d'heure, après imprégnation avec les acides déjà mentionnés. Nous faisons remarquer que cette technique d'exécution présente, pour la comparaison des divers résultats, des imperfections inhérentes au mode opératoire. Il est difficile, en effet, d'assurer une imprégnation et une essorage rigoureusement identiques d'un essai à l'autre.

En tenant compte des réserves qu'implique le degré d'exactitude de ces mesures, nous avons effectué, dans les mêmes conditions, des essais comparatifs, d'une part, avec de l'acide chlorhydrique et d'autre part avec de l'acide oxalique... Les résultats consignés avec graphiques dans la partie expérimentale, montrent que l'acide sulfocyanique se comporte, lors de la macération de la cellulose, comme l'acide chlorhydrique pour des concentrations inférieures à $\frac{n}{4}$; il est plus faible que celui-ci pour des concentrations supérieures à $\frac{n}{4}$ sans doute par suite de décomposition. L'acide sulfocyanique, par contre, se comporte, jusqu'à des concentrations de 2 n , comme un acide

plus fort que l'acide oxalique, lors du vaporisage, contrairement aux indications de Scheurer (1).

Nous avons cru pouvoir nous abstenir de pratiquer des essais, par séchage de la cellulose imprégnée, puisqu'ils ne constituent en réalité rien d'autre qu'une concentration sur la fibre, d'acides déjà nocifs à l'état dilué.

Nous pouvons conclure, en accord avec les considérations d'Ostwald sur le degré d'acidité, que l'acide sulfocyanique agit comme un acide minéral fort. Ajoutons qu'à la suite de nos recherches, l'hypothèse envisagée, que l'acide sulfocyanique puisse subir, pour des faibles concentrations, des décompositions modifiant considérablement son degré d'acidité, ne nous paraît pas vraisemblable. Cette éventualité ne peut se produire qu'avec des acides libres, de concentrations élevées. En ce qui concerne l'action protectrice de l'acide sulfocyanique dans les noirs d'aniline, il n'est par conséquent pas douteux qu'elle n'est réelle que dans le cas où l'acide est combiné aux amines sous forme de sels qui se transforment en thiourées correspondantes par séchage ou par vaporisage.

1. *Loc. cit.*

B. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Préparation de l'acide sulfocyanique.

a) A L'ÉTAT ANHYDRE. — Nous avons répété tout d'abord la méthode de Rück et Steinmetz (1). Ces auteurs ayant remarqué que l'acide sulfurique concentré a une action destructive et polymérisante sur l'acide sulfocyanique, le remplacent par un autre agent acide, le bisulfate de potassium. Ils opèrent de la manière suivante : le mélange intime de bisulfate et de sulfocyanate de potassium, rendu légèrement humide pour favoriser le contact, est soumis à la distillation sous vide. Le gaz qui se dégage passe à travers des tubes en U remplis de pentoxyde de phosphore, pour assurer la déshydratation de l'acide gazeux formé. L'acide est entraîné, par un lent courant d'hydrogène sec, dans des appareils de condensation refroidis à la neige carbonique. Le gaz se prend en un solide blanc cristallin, constituant de l'acide sulfocyanique absolument pur.

Toutefois le rendement est très faible et l'opération est extrêmement lente ; elle ne se prête donc pas à la préparation de quantités quelque peu importantes d'acide ; en mettant en œuvre par exemple 9 gr. 7 de sulfocyanate et 12 gr. de bisulfate, nous obtenons 0 gr. 5 d'acide sulfocyanique.

1. *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. 77, p. 55, 1912.

Nous avons alors effectué des essais de préparation conformément aux indications de Rosenheim et Lévy (1). Le sulfocyanate d'ammonium est mélangé intimement à du pentoxyde de phosphore et soumis, sous vide, à l'action de l'acide sulfurique concentrée qu'on introduit petit à petit ; le ballon à réaction est refroidi et la masse intérieure est remuée constamment au moyen d'un système d'agitation évitant toute entrée d'air. Le gaz formé est entraîné par un courant d'azote desséché, dans un premier récipient refroidi par un mélange de glace et de sel. La partie non condensée est recueillie dans un deuxième récipient plongé dans la neige carbonique. Malgré le refroidissement extérieur, le mélange en réaction s'échauffe et se colore en jaune ; on remarque en augmentant la quantité d'acide ajoutée, l'apparition d'un liquide incolore qui distille, prend rapidement une teinte de plus en plus orangée et finalement cristallise en aiguilles rouges sur les parois du ballon.

Le produit qui s'est condensé dans le premier récipient est de l'acide sulfocyanique, cristallisé en aiguilles blanches teintées par des produits de décomposition ; on peut déceler par ailleurs la présence de petites quantités d'acide cyanhydrique. Le deuxième récipient, refroidi à -50° , contient deux liquides non miscibles : nous avons constaté que la couche supérieure est une solution d'acide sulfocyanique dans l'anhydride sulfureux, la couche inférieure est une solution de cet acide dans le sulfure de carbone ; on décèle également la présence d'acide cyanhydrique.

1. *D. chem. Ges.*, t. 40, p. 2167, 1907.

Le rendement en acide sulfocyanique ne dépasse pas 40 %.

Ceci est dû à une destruction de l'acide sulfocyanique par l'acide sulfurique concentré. Guidés par la détermination des produits secondaires au cours de la réaction, nous pouvons interpréter le mécanisme de cette destruction de la manière suivante : L'acide sulfurique libère l'acide sulfocyanique de ses sels sous forme d'un gaz incolore à température et pression ordinaires. L'action combinée d'une élévation de température et d'un excès d'acide ferait tout d'abord passer l'acide sulfocyanique de la forme normale à la forme isosulfocyanique liquide $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, que nous avons signalée plus haut et qui est susceptible de se polymériser facilement grâce à la présence du groupe sénévolique $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ actif. A température plus élevée une partie de l'acide serait scindée en HCN et CS_2 .

Par ailleurs, nous avons remarqué que la présence d'eau ralentit les réactions de polymérisation et de destruction, l'acide est libéré dans ce cas sous la forme d'un gaz incolore.

En tenant compte de ces résultats, nous avons mis au point une méthode commode permettant la préparation de quantités plus importantes d'acide sulfocyanique par décomposition de sulfocyanate d'ammonium au moyen d'acide sulfurique de 70 % ; la réaction est effectuée dans un ballon muni d'un entonnoir à robinet et relié, d'une part, avec une trompe à eau et, d'autre part, avec une bombe à azote. On fait le vide dans l'appareil et on fait passer un très lent courant d'azote débarrassé d'oxygène par barbotage

dans une solution alcaline de pyrogallol et séché par passage dans de l'acide sulfurique concentré. Lorsque le manomètre marque environ 15 mm., on introduit petit à petit l'acide sulfurique en réglant la réaction de manière à ce que la pression ne dépasse pas 20 mm. L'acide gazeux formé traverse des tours et tubes à chlorure de calcium et à pentoxyde de phosphore, remplies de manière à ne pas rendre trop difficile le passage du gaz qui vient se condenser, en cristaux parfaitement blancs, dans un tube en U refroidi par la neige carbonique et l'acétone.

Nous n'avons constaté à aucun moment la formation secondaire d'acide cyanhydrique, de sulfure de carbone ou d'anhydride sulfureux.

L'acide obtenu commence à fondre à $+ 9^{\circ}$; même à l'état solide à l'abri de l'humidité et dans une atmosphère inerte, il se colore assez rapidement en jaune orangé. Fondu et refroidi à nouveau, il se prend en une masse qui fond alors à $+ 5^{\circ}$, vraisemblablement par suite d'une altération partielle ; ce dernier point de fusion est celui qui est indiqué par Rück et Steinmetz, ainsi que par Rosenheim et Lévy. L'acide sulfocyanique liquide, déposé sur la peau y provoque immédiatement des brûlures.

L'acide incolore est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, son sel d'argent est parfaitement blanc ; nous nous en sommes servis pour déterminer la pureté de l'acide. Comme il est impossible de peser directement ce dernier, qui est décomposé à la température ordinaire, nous avons opéré de la manière suivante :

On prépare une solution à 20 % de nitrate d'argent et

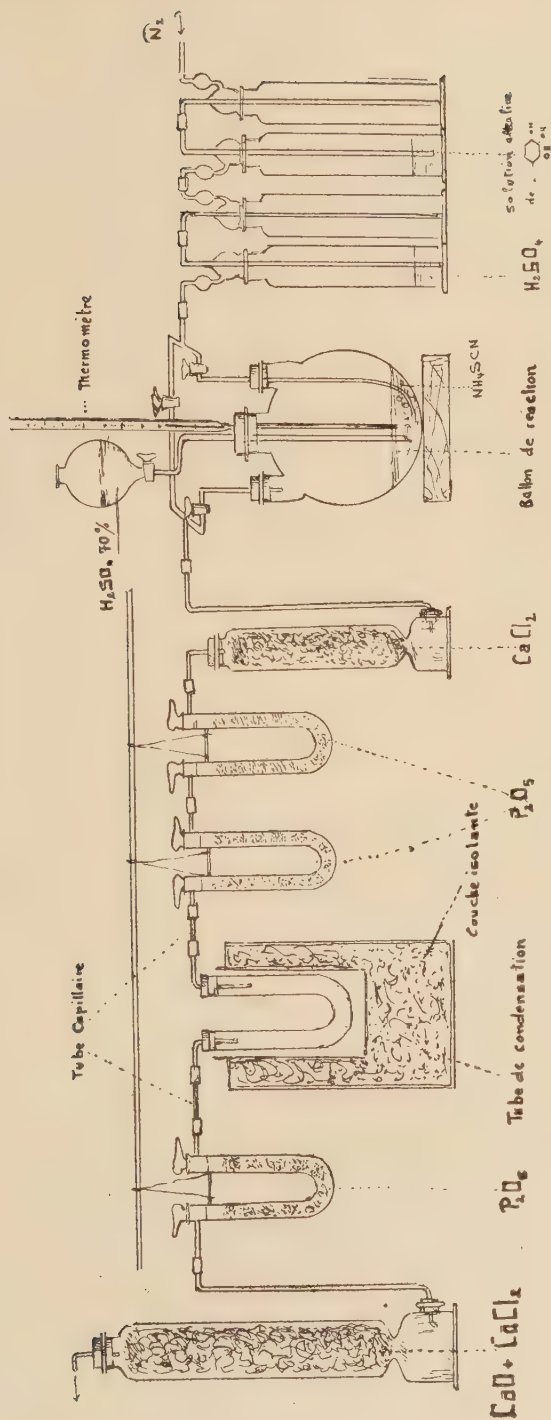


FIG. 4. — Préparation de l'acide sulfoxylique anhydre.

on l'introduit dans une pipette à deux robinets munis à une extrémité d'un petit tube à CaCl_2 :

On pèse la pipette avec le tube en U destiné à recevoir



FIG. 2. — Appareil pour le dosage de l'acide sulfocyanique.

l'acide. Après quoi, on prépare l'acide, en s'arrangeant de manière à ce que le courant gazeux arrive à la partie inférieure du tube en U, pour éviter les condensations

dans la partie non immergée dans le mélange réfrigérant. On ferme les deux robinets du tube en U, qui reste ainsi sous pression réduite, et on le sépare du reste de l'appareil, en le maintenant dans le mélange réfrigérant ; on établit alors la communication avec la pipette à nitrate d'argent dont on ouvre avec précaution les deux robinets, la solution s'écoule sur l'acide. On retire alors le tube de la neige carbonique et on le laisse revenir à température ordinaire. Après quoi on sèche le tout et on pèse ; la différence entre les deux pesées, nous donne le poids d'acide sulfocyanique condensé. Le précipité de sulfocyanate est filtré, lavé à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther, séché à poids constant à 110° et pesé.

Poids de l'acide 0,2641,

AgSCN calculé = 0,7464.

AgSCN pesé = 0,7458, soit 99,95 % HSCN.

Le précipité de sulfocyanate correspond donc à de l'acide sulfocyanique à 99,95 %.

En condensant l'acide, sans l'avoir préalablement desséché, il entraîne environ 7 % d'eau.

Poids de l'acide 0,4992.

AgSCN calculé = 1,411.

AgSCN trouvé = 1,308, soit 92,68 % HSCN.

Si on remplace dans la préparation de l'acide sulfocyanique, l'acide sulfurique de 70 % par de l'acide de 60 %, on obtient un acide sulfocyanique contenant 10 % d'humidité.

Poids de l'acide : 0,4092.

AgSCN calculé = 1,1560.

AgSCN trouvé = 1,0352, soit 89,50 % HSCN.

b) EN SOLUTION AQUEUSE. — Nous nous sommes adressés à la méthode classique de préparation de l'acide sulfocyanique, consistant en une double décomposition entre sulfocyanate de baryum et acide sulfurique en milieu aqueux. Cette méthode donne des solutions contenant au maximum 35 % d'acide sulfocyanique :



Nous avons remplacé le sulfocyanate de baryum par du sulfocyanate de calcium, car le sulfate de calcium, formé au cours de la réaction, se sépare beaucoup plus facilement que le sulfate de baryum.

Nous introduisons petit à petit 150 cmc. d'acide sulfurique 60 % dans une solution saturée de 228 gr. de sulfocyanate calcium, refroidie vers — 5°. On filtre le précipité de sulfate de calcium et on ajoute une petite quantité de sulfocyanate de baryum pour éliminer les dernières traces d'anion sulfate résultant d'une légère solubilité du sulfate de calcium. On laisse reposer et on décante.

II. — Stabilité des solutions aqueuses.

Nous avons effectué, sur les solutions préparées, comme nous l'avons indiqué précédemment, des déterminations de stabilité, d'une part avec des solutions de mêmes normalités à des températures différentes, et d'autre part, avec des solutions de différentes normalités aux mêmes températures.

On prélève sur les solutions de l'acide maintenues à

température constante dans un thermostat, à intervalles déterminés, des prises d'essai de 5 cmc. On refroidit et titre par la soude caustique $\frac{n}{2}$ ou $\frac{n}{8}$ selon la concentration de l'acide. Dans le cas des solutions concentrées, dans lesquelles il se forme de l'acide xanthydrique, on filtre le produit insoluble avant la titration.

Nous avons fait des séries de mesures à 0°, 20°, 40°, 60°, 80° et 100° $\frac{n}{4}$ $\frac{n}{2}$ $\frac{n}{1}$, 2n, 4n, 6n.

Nos résultats numériques sont consignés dans les tableaux et dans les graphiques ci-joints :

$\frac{n}{4}$ à 100°

Temps en heures	NaOH $\frac{N}{8}$	% HSCN restant
—	—	—
0	8,8	100
1/4	8,75	99,4
1/2	8,70	98,9
1 h.	8,55	97,2

$\frac{n}{2}$ à 100° (1)

Temps en heures	c. c. NaOH $\frac{N}{8}$	% HSCN restant
—	—	—
0	18,6	100
1/4	18,1	97,3
1/2	17,7	95,2
1 h.	16,2	87,1

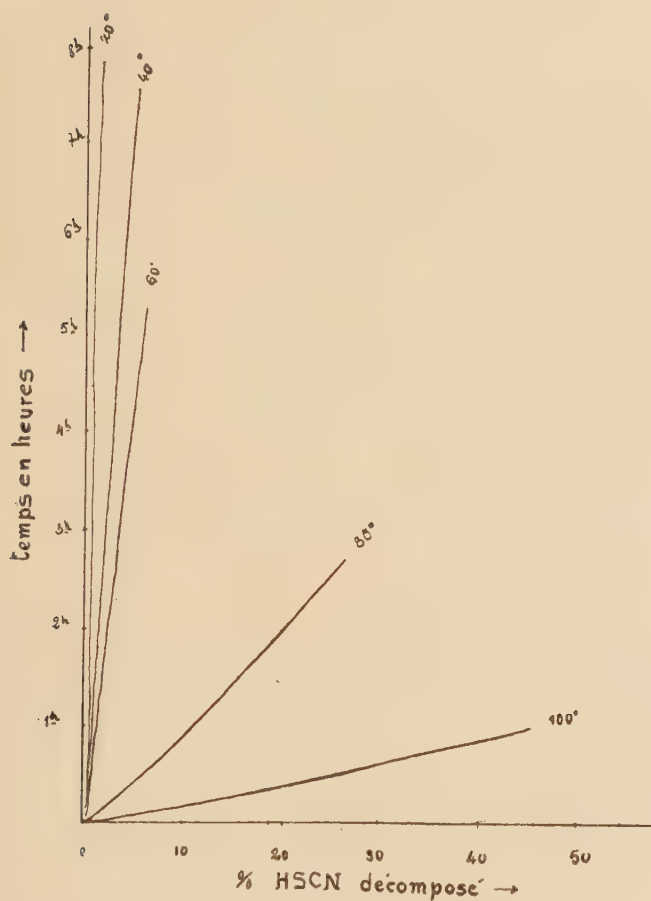
1. Le titre de la soude employée pour la titration est 1,1748 $\frac{n}{2}$.

Solution $\frac{n}{1}$

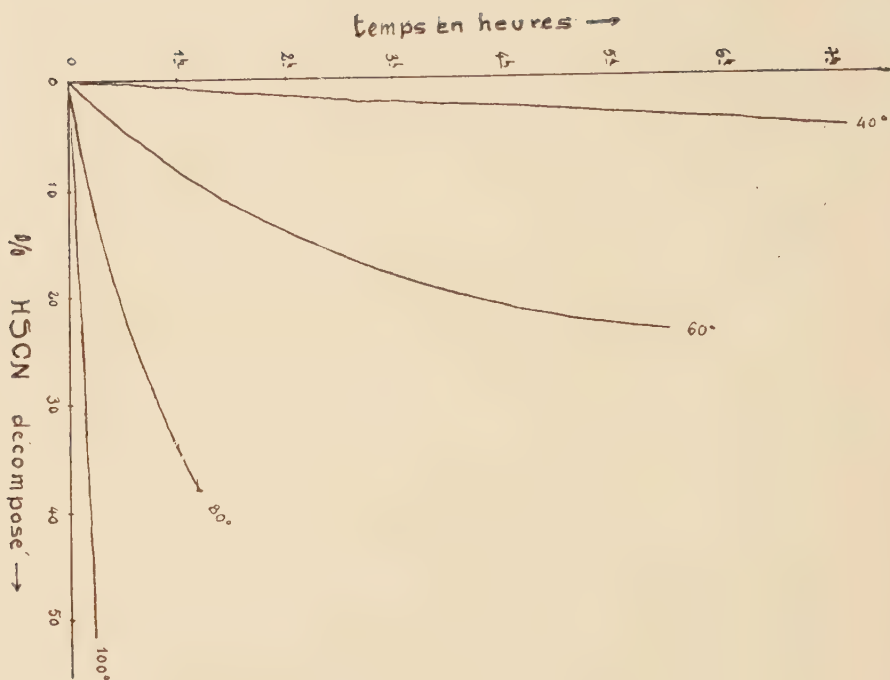
Temps en heures	20°		Temps en heures	40°	
	cc. NaOH	% HSCN restant		cc. NaOH	% HSCN restant
0 h.	8,8	100	1/2	8,75	99,4
1/2	8,8	100	1 h.	8,7	98,9
3 h.	0,8	100	2 h.	8,65	96,1
4 h.	8,72	99,3	7 h.	8,4	95,4
9 h.	8,7	98,8			
	60°			80°	
1/2	8,6	97,7	1/4	8,4	95,5
1 h. 1/2	8,6	97,7	1/2	8,3	94,3
3 h.	8,5	76,6	1 h.	7,85	89,2
5 h.	8,3	94,3	2 h.	7,0	79,5
8 h.	8,25	93,8			
				100°	
			1/4	7,5	85,2
			1/2	6,5	73,8
			1 h.	4,7	53,4

Solution 2 n

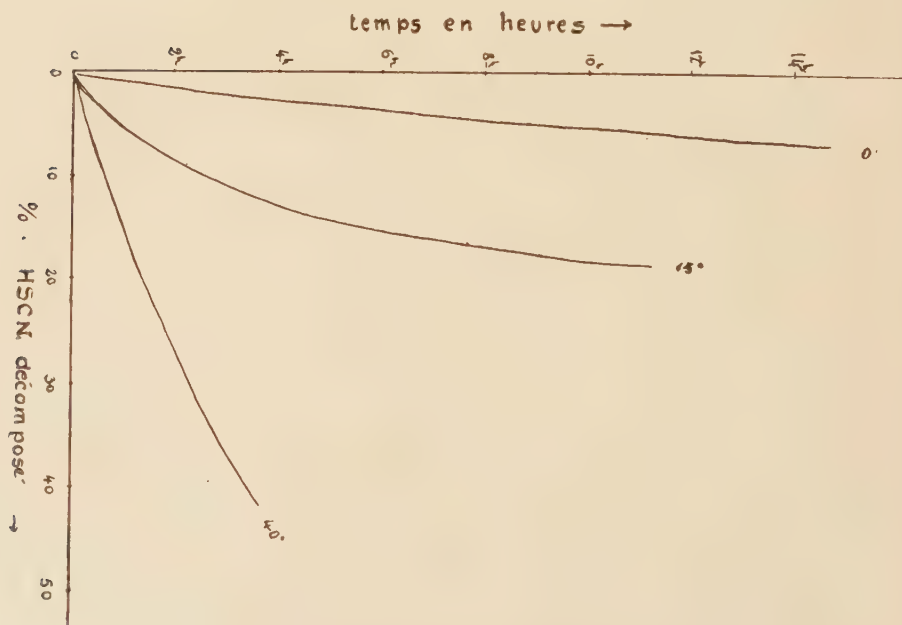
Temps en heures	20°		Temps en heures	40°	
	cc. NaOH	% d'HSCN restant		cc. NaOH	% d'HSCN restant
0 h.	16,7	100	1/2	16,65	99,7
14 h.	16,6	99,4	1 h.	16,6	99,4
24 h.	16,5	98,8	3 h. 1/2	16,25	97,3
48 h.	16,45	98,5	8 h.	10,05	95,4
	60°			80°	
1/2	16,0	95,8	1/4	14,3	85,6
1 h.	15,3	91,6	1/2	12,3	73,7
2 h.	14,3	85,6	1 h.	11,0	65,9
6 h.	11,8	76,7			
				100°	
			1/4	9,25	55,4
			1/2	6,75	40,4
			1 h.	3,8	22,8



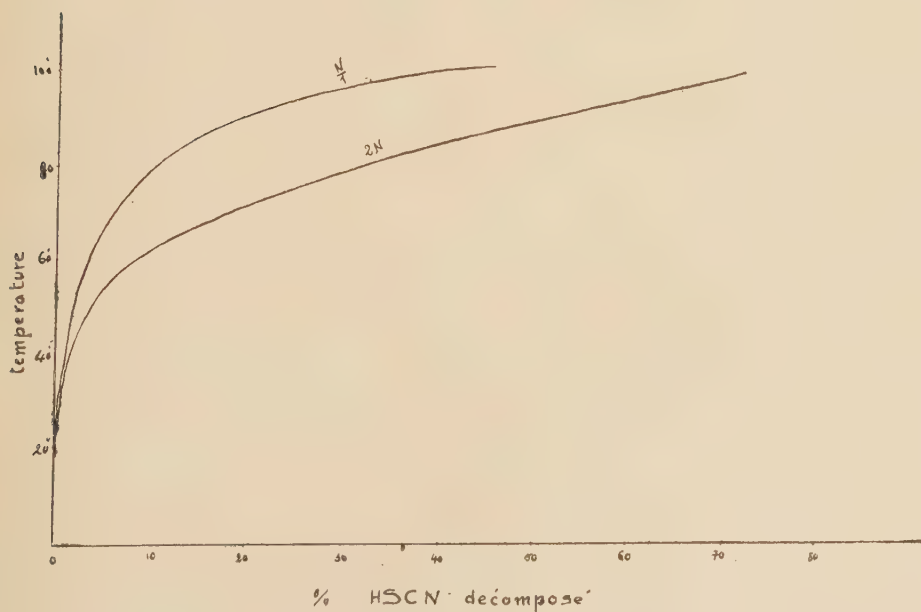
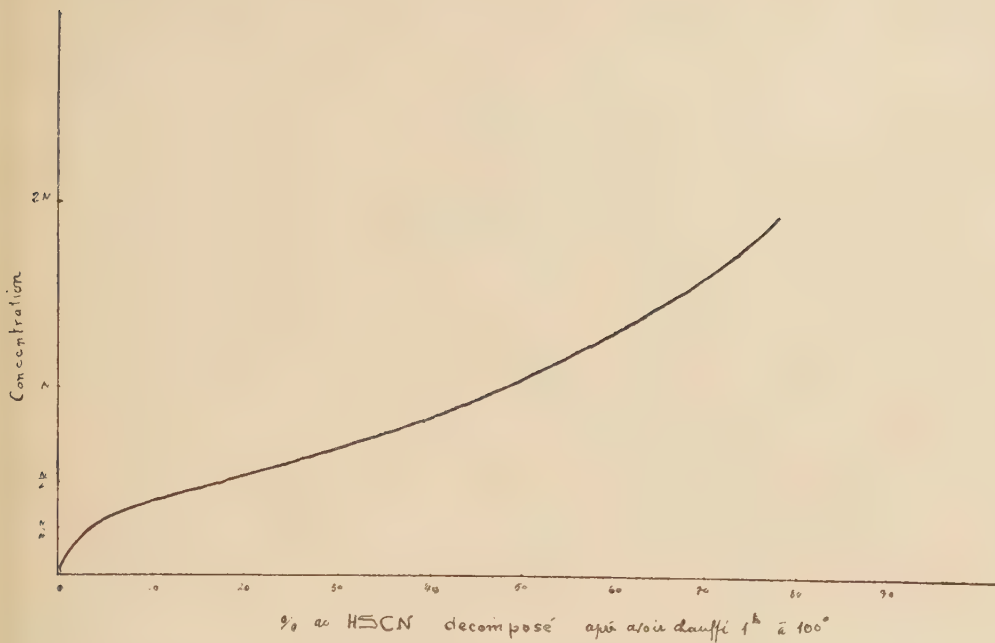
GRAPHIQUE N° 1. — Décomposition de l'acide sulfocyanique $\frac{n}{1}$



GRAPHIQUE N 2. — Décomposition de l'acide sulfocyanique 2 n.



GRAPHIQUE N° 3. — Décomposition de l'acide sulfocyanique 4 n.



4 n

Temps en heures	15°		Temps en heures	10°	
	cc. NaOH	% d'HSCN restant		cc. NaOH	% d'HSCN restant
0 h.	36,9	100	4 h.	35,8	97,1
3/4	35,1	95,1	16 h.	34,2	92,6
4 h.	35,2	87,3	70 h.	32,5	18,1
16 h.	30,1	81,6			

	20°	
	cc. NaOH	% d'HSCN restant
1/4	35,2	95,4
1/2	33,9	91,9
1 h.	31,3	84,8
4 h.	19,9	53,9

6 n

Temps en heures	0° C		Temps en heures	15°	
	cc. NaOH	% d'HSCN restant		cc. NaOH	% d'HSCN restant
0 h.	51,5	100	2 h.	49,0	95,2
4 h.	50,3	97,68	4 h.	47,5	92,2
16 h.	48,1	93,4	16 h.	43,0	83,5
			40 h.	38,5	74,8

III. — Action hydrolysante de l'acide sulfocyanique sur la cellulose.

Nos déterminations ont porté sur du coton blanchi se présentant sous la forme d'échevettes. L'action hydrolysante de l'acide sulfocyanique sur cette cellulose se traduit par la formation d'hydrocellulose; le coton est affaibli et prend des propriétés réductrices. L'attaque peut être suivie, à la fois par des mesures dynamométriques et par des dosages de pouvoir réducteur.

Nous avons déterminé ce pouvoir réducteur à l'aide de solutions alcalines de sulfate de cuivre qui sont réduites en oxyde cuivreux; le poids de cuivre correspondant, exprimé en g et rapporté à 100 grammes de cellulose, constitue ce qu'on nomme généralement l'indice de cuivre.

La méthode originale de recherche de cet indice est due à Schwalbe (1), il opérait à ébullition avec de la liqueur de Fehling et dosait électrolytiquement l'oxyde cuivreux formé. L'inconvénient de l'emploi de cette méthode de Schwalbe est la sensibilité de la cellulose vis-à-vis de l'oxygène de l'air en présence des alcalis caustiques à chaud; il est assez difficile, même en chassant l'air dans l'appareil où s'effectue la réduction, d'éviter la formation de petites quantités d'oxycellulose à propriétés réductrices dont la présence vient fausser les résultats. De plus, certains auteurs (2) ont remarqué que l'ébullition suffit à modifier le titre de la liqueur de Fehling, ce qui peut être également une cause d'erreur, en particulier lors de la présence de faibles quantités de produit réducteur.

Nous avons alors donné la préférence à une méthode plus récente, celle de Braidy (3), qui remplace la liqueur de Fehling par une solution de sulfate de cuivre dans un mélange de carbonate et bicarbonate de sodium. L'oxyde cuivreux est titré volumétriquement suivant les indications de Knecht et de Thomson (4).

-
1. *Die Chemische Betriebs-Kontrolle in der Zellstoff u. Papier Ind.*
 2. Clibbers et Geake, *Journ. of textile Institute*, 1924, t. 143, p. 27.
 3. *Revue des Mat. Col.*, 1921, t. 23, p. 33.
 4. *Journ. of the Soc. of Dyers and Col.*, 1920, t. 36, p. 255.

Le détail de la manipulation est le suivant :

On prépare deux solutions contenant :

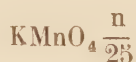
l'une : Sol. I, 100 g. $\text{Cu SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 1 l. d'eau

l'autre : Sol. II, 100 g. $\text{Na HCO}_3 + 350 \text{ g. Na}_2\text{CO}_3$,
10 H_2O dans 1 l. d'eau.

Pour faire la détermination on prélève 5 cmc. de la solution I et 95 cmc. de la solution II, qu'on mélange et porte à ébullition. Ce liquide est versé sur l'échantillon de cellulose préalablement séché à 103° et pesé. On plonge le récipient, constitué par un ballon de 250 cmc., dans un bain-marie bouillant et l'on y abandonne pendant 3 heures en l'agitant de temps en temps. Après quoi on filtre sur un entonnoir Büchner en prenant soin de recueillir les traces d'oxyde cuivreux entraînées par la liqueur filtrée. On lave plusieurs fois la fibre sur l'entonnoir à l'eau chaude bouillie. On introduit alors une solution d'alun ferrique constituée par :

100 g. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 , 24 $\text{H}_2\text{O} + 140 \text{ cmc. H}_2\text{SO}_4$

dans 1 litre d'eau qu'on fait préalablement passer sur le filtre, où restent des parcelles d'oxyde cuivreux. On termine le lavage avec de l'acide sulfurique 2n et on titre par une solution de



le sulfate ferreux résultant de la réduction de l'alun. L'indice de cuivre est donné par la formule :

$$N = \frac{63.57 \cdot a \cdot 100}{25000 \cdot P}$$

où a est le nombre de cmc. de permanganate employé et p le poids de la fibre.

1) ACTION DE L'ACIDE SULFOCYANIQUE ANHYDRE.

a) *Gazeux*. — L'échantillon de coton d'environ 2 grammes est introduit dans un tube en U à 2 robinets, séché sous vide à 110° jusqu'à poids constant. On intercale le tout dans un appareil de préparation d'acide sulfocyanique, de manière à ce que le gaz dégagé traverse le tube en U conservé à température ordinaire. Après 24 heures de contact, on fait passer un courant d'azote qui entraîne l'excès d'acide, on ferme les robinets, sépare le tube en U et pèse. On ne constate aucune variation de poids.

Le coton légèrement jauni est lavé à l'eau distillée, puis à l'alcool et à l'éther et on détermine son pouvoir réducteur. L'indice de cuivre trouvé est sensiblement le même que celui du coton original :

$$\text{cm}^3 \text{KMnO}_4 \frac{n}{25} = 2,2, \text{ poids du coton} = 2 \text{ g.}$$

$$\text{soit indice de cuivre} = 0,2796.$$

$$\text{Indice de cuivre du coton blanchi} = 0,2288.$$

Si l'on répète le même essai, en portant le tube en U à 100° pendant 3 heures, on constate que le coton ainsi traité a pris une teinte plus jaune que précédemment, mais que son pouvoir réducteur n'a que très légèrement augmenté : il passe ainsi de 0,28 à 0,66 :

$$\text{Poids du coton} : 2 \text{ g.} — \text{cm}^3 \text{KMnO}_4 \frac{n}{25} = 4,3 \text{ cm}^3$$

$$\text{soit indice de cuivre} : 0,6645.$$

$$\text{Indice de cuivre du coton blanchi} : 0,2288.$$

b) *Liquide.* — On prépare un échantillon de coton comme dans l'expérience précédente et on place le tube en U qui le contient, dans un mélange réfrigérant. Lorsque l'acide sulfocyanique s'est condensé, on laisse le tube revenir à une température de 5 à 10° correspondant à la fusion de l'acide, en évitant soigneusement toute élévation de température. Après 5 minutes, on essore le coton en le passant entre deux papiers-filtres, on le lave à l'ammoniaque, puis à l'alcool et à l'éther sans arriver toutefois à éliminer totalement les produits jaunes de décomposition de l'acide. La soude caustique, qui dissout ces produits, est inemployable puisqu'elle dissout également l'hydrocellulose.

La fibre ainsi traitée, conserve sa résistance à la traction, elle possède un pouvoir réducteur très faible, dû vraisemblablement, en majeure partie, aux produits de décomposition de l'acide, que nous n'avons pas réussi à éliminer et qui réduisent fortement la liqueur de Fehling :

Poids de coton desséché : 2 g. — $\text{KMnO}_4 \frac{n}{25} = 6,2 \text{ cm}^3$.

indice de cuivre : 0,788.

Indice de cuivre pour le coton blanchi : 0,2288.

c) *En solution éthérée.* — En abandonnant, même pendant plusieurs jours, une échevette dans une solution éthérée à 20 % d'acide sulfocyanique, en vase clos, à température ordinaire, on ne constate qu'un très léger affaiblissement de la résistance de la fibre. Par contre, si la solution se concentre par évaporation de l'éther, le liquide prend une teinte jaune ; en même temps, on constate que la fibre s'affaiblit davantage.

2) ACTION DE L'ACIDE SULFOCYANIQUE AQUEUX.

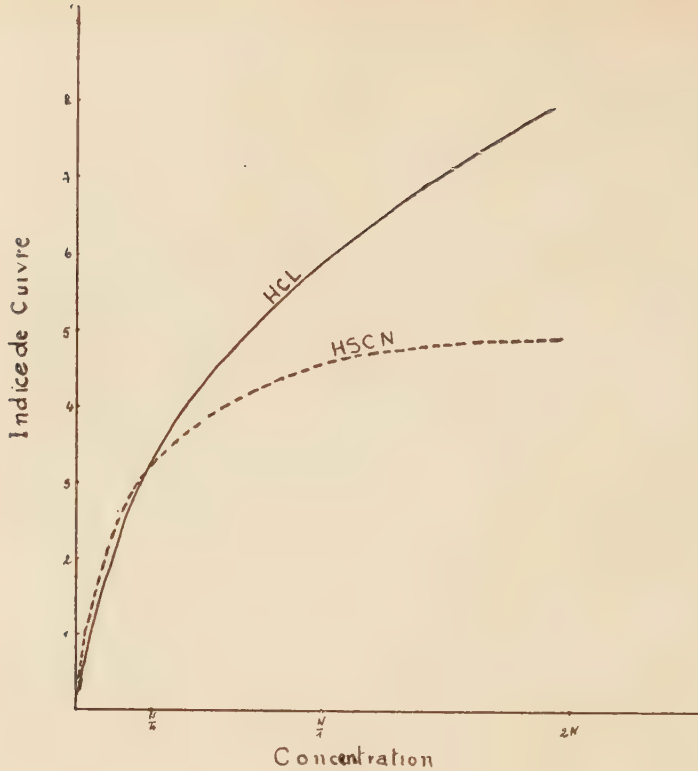
L'action des solutions aqueuses d'acide sulfocyanique de diverses concentrations et à des températures variables, sur la cellulose, a été étudiée de manière à pouvoir établir une comparaison avec l'action d'acides minéraux aux mêmes concentrations et dans les mêmes conditions de température.

TABEAU N° I

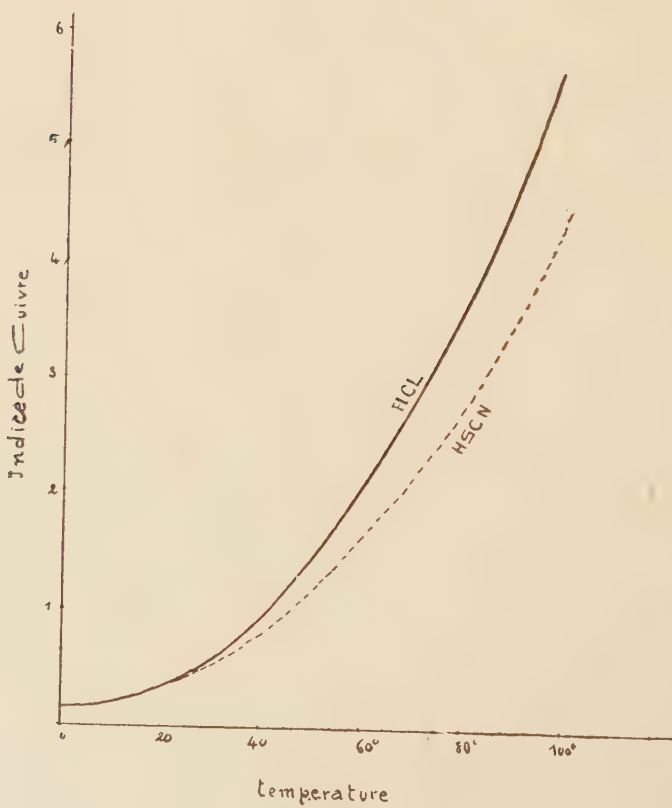
Action comparative sur la cellulose des acides chlorhydrique et sulfocyanique de différentes normalités, après 1 heure de contact à 100°.

Conc.	HCl		HSCN	
	KMnO ₄ $\frac{n}{25}$ pour 2 g. de cellulose	Indice de cuivre	KMnO ₄ $\frac{n}{25}$ pour 2 g. de cellulose	Indice de cuivre
2 n	62,5	7,943	38,5	4,897
n	45,6	5,689	33,9	4,308
$\frac{n}{2}$	32,2	4,093	29,5	3,863
$\frac{n}{4}$	25,2	3,203	23,8	3,026
$\frac{n}{10}$	11,1	1,410	12,2	1,551
$\frac{n}{20}$	8,1	1,025	9,4	1,064

Voir Graphique n° 3.



GRAPHIQUE N° 6.



GRAPHIQUE N° 7.

TABLEAU N° 11

Action comparative sur la cellulose des acides chlorhydrique et sulfocyanique $\frac{n}{1}$, à diverses températures, après une heure de contact.

Température	HCL		HSCN	
	KMnO ₄ $\frac{n}{25}$ pour 2 gr. de cellulose	Indice de cuivre	KMnO ₄ $\frac{n}{25}$ pour 2 gr. de cellulose	Indice de cuivre
20°	2,6	0,305	2,6	0,305
40°	—	—	6,2	0,7879
60°	16,5	2,107	12,4	1,576
80°	27,4	3,498	21,0	2,732
100°	45,5	5,689	33,9	4,308.

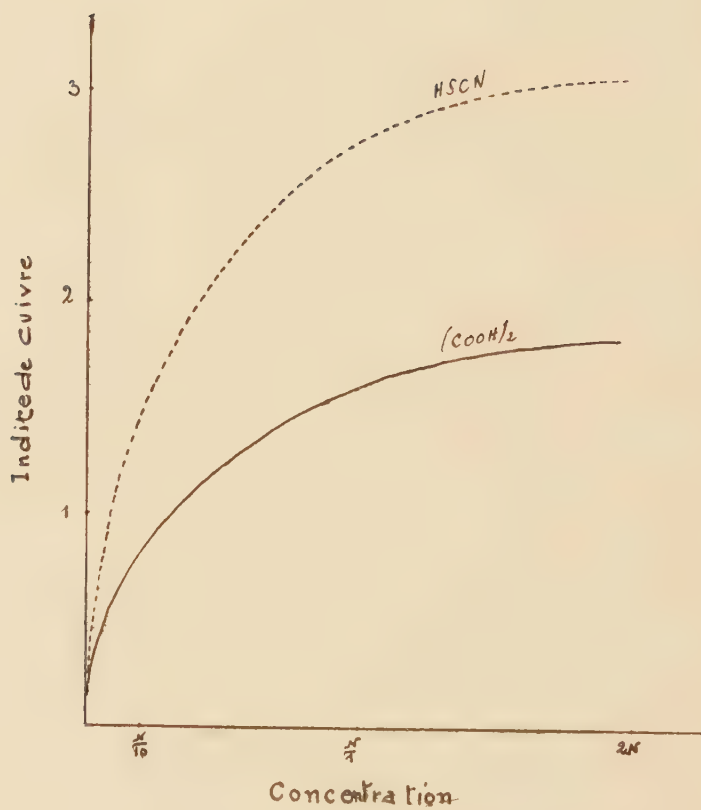
Voir Graphique n° 7.

TABLEAU N° III

Action comparative sur la cellulose d'acides oxalique et sulfocyanique de différentes normalités après un quart d'heure de vaporisation à 100° C.

Cone.	HSCN		(COOH)	
	cc. KMnO ₄ $\frac{n}{25}$ pour 2 g. de cellulose	Indice de cuivre	KMnO ₄ $\frac{n}{25}$ pour 2 g. de cellulose	Indice de cuivre
2 n	23,8	3,025	14,3	1,815
n	21,6	2,75	12,5	1,595
$\frac{n}{10}$	8,5	1,078	4,8	0,605

Voir Graphique n° 8.



GRAPHIQUE N° 8.

CHAPITRE II

Action de l'acide sulfocyanique sur les alcools.

A. — PARTIE THÉORIQUE

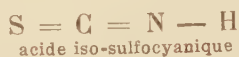
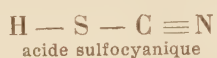
Le rapprochement de la nature chimique de la cellulose, telle qu'elle est établie aujourd'hui et du phénomène d'hydrolyse qui est produit par les acides, permet d'interpréter le résultat de cette hydrolyse par une dislocation des ponts d'oxygène qui enchainent les restes de cellobiose ou de glucose dans l'unité structurale ultime de la cellulose (1). Cette dernière disposant, par ailleurs, de fonctions hydroxyles, la théorie permet d'entrevoir, dans la réaction avec les acides, en choisissant des conditions opératoires appropriées, une réactivité différente.

L'expérience apprend, en effet, que les acides sulfurique, nitrique acétique et de nombreux autres acides se prêtent à l'obtention d'éthers-sels de la cellulose. Il semble toutefois que la formation de ces éthers-sels n'est réalisable qu'avec des acides hydroxylés puisque, par exemple, aucun des hydracides halogénés ne produit une éthérification semblable. L'acide sulfocyanique serait, en suivant

1. W. N. Haworth, *Helv. Chim. Acta*, t. 11, p. 534, 1928; *D. chem. Ges. (A)*, t. 65, p. 43, 1932. H. Staudinger, „*Die hochmolekularen organischen Verbindungen*“, Berlin, Springer, 1932, p. 446 et suivantes.

cette règle, également en défaut; les résultats expérimentaux du premier chapitre ne paraissent pas infirmer cette règle.

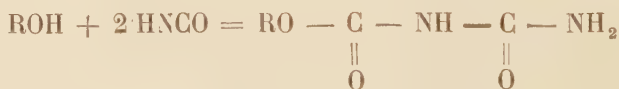
L'acide sulfocyanique peut présenter, théoriquement, il est vrai, une allure réactionnelle particulière, analogue à celle de l'acide cyanique, par suite de l'existence des deux modifications tautomères suivantes :



Cette réactivité particulière se dégage des quelques données que nous trouvons dans la littérature au sujet de l'action de l'acide sulfocyanique sur des alcools simples, et elle le distingue des hydracides habituels.

Ces données demandent toutefois à être complétées avant de pouvoir aborder utilement les recherches projetées sur la cellulose.

Le premier, et d'ailleurs le seul travail qui nous renseigne quelque peu sur l'action de l'acide sulfocyanique sur les alcools, est de Blankenhorn (1). Cet auteur espérait obtenir des composés analogues aux éthers allophaniques préparés précédemment par Wöhler et Liebig (2) par action de l'acide cyanique sur les alcools :



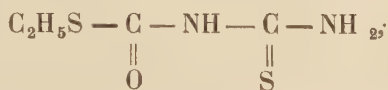
Blankenhorn examine successivement, dans cet ordre d'idées, les alcools méthylique, éthylique et isobutylique ;

1. Blankenhorn, *J. f. pr. Chem.* (2), t. 46, p. 359-382.

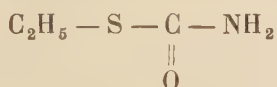
2. Pogg, *Ann.*, 20, p. 393, 1880.

il prépare l'acide sulfocyanique par action de gaz chlorhydrique sec sur des solutions concentrées de sulfocyanate de potassium dans les alcools méthylique ou éthylique, puis il chauffe au bain marie les solutions débarrassées, par filtration, du chlorure de potassium. Dans le cas de l'alcool isobutylique, qui dissout très peu les sulfocyanates, Blankenhorn ajoute à une solution de gaz chlorhydrique dans l'alcool butylique, une solution aqueuse concentrée de sulfocyanate de potassium.

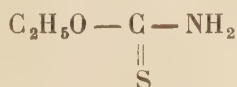
Il n'obtient toutefois de résultats nets qu'avec l'alcool éthylique qui lui permet de préparer de l'éther dithioallophanique dissymétrique.



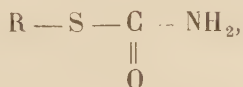
à côté de petites quantités de S-alcoyle-thio-uréthanes :



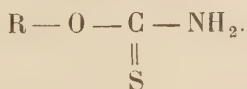
et de O-alcoyle-thio-uréthane ou xanthogèneamide :



Dans le cas des deux autres alcools, il obtient seulement de la S-alcoyle-thio-uréthane :



à côté de peu de xanthogèneamide :



Blankenhorn termine son mémoire en généralisant une constatation qu'il avait faite dans le cas de l'alcool éthylique, et suivant laquelle, l'action de l'acide sulfocyanique sur les alcools, en absence de gaz chlorhydrique, conduit à des éthers dithio-allophaniques à côté de thio-uréthanes, alors qu'en présence d'un excès d'acide, il ne se forme que des thio-uréthanes.

Quelques années plus tard, Klason (1), en essayant de préparer de l'acide sulfocyanique par évaporation, sous vide, des solutions alcooliques, remarqua l'existence de combinaisons moléculaires définies, qui sont liquides et peu stables. Elles correspondent aux compositions suivantes :



et se scindent immédiatement, dans l'eau, en acide sulfocyanique et alcool.

Remarquons que Blankenhorn, au cours du travail que nous venons de relater, ne signale pas la formation de sulfocyanates d'alcoyle. Or la formation de ces éthers pouvait paraître normale en comparant l'acide sulfocyanique, par exemple, à l'acide chlorhydrique.

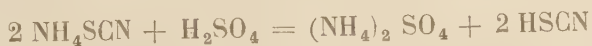
Nous avons tenu compte de cette possibilité en favorisant, dans certains essais, l'éthérification, par les moyens courants : addition de catalyseur ou de déshydratant.

Nos premières expériences, qui ont porté sur les alcools méthylique, éthylique, isopropylique, butylique, ainsi que sur l'éthylène-glycol, ont été effectuées en l'absence de catalyseur ou de déshydratant.

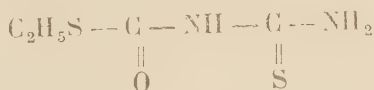
1. *Jr. f. pr. Chem.* (2), t. 35, p. 410.

1° ALCOOLS ET ACIDE SULFOCYANIQUE SANS CATALYSATEUR
OU DÉSHYDRATANT.

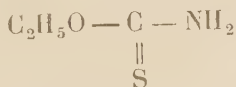
Nous avons compris, dans nos premiers essais, la répétition des expériences de Blankenhorn sur l'alcool éthylique, en préparant l'acide au sein de l'alcool. Nous avons toutefois fait subir une modification à son procédé, car, en libérant, suivant les indications du mémoire, l'acide sulfocyanique par passage de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de sulfocyanate, il est difficile de contrôler l'absence de tout excès d'acide minéral. Nous avons alors effectué la double décomposition au moyen d'une quantité insuffisante d'acide sulfurique 100 %, que nous introduisons avec précaution dans la solution alcoolique de sulfocyanate, en empêchant toute élévation de température au dessus de 30° :



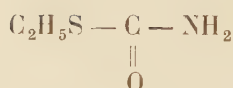
En chauffant cette solution alcoolique filtré du sulfate d'ammonium, nous avons pu confirmer la formation de dithio-allophante dissymétrique



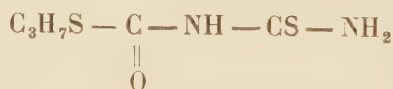
et de xanthogèneamide.



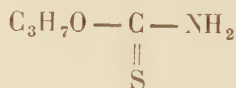
Par contre, nous n'avons obtenu que des traces de S-alcoyle-thio-uréthane



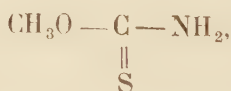
signalée par Blankenborn, et dont la formation n'a lieu, comme nous aurons l'occasion de le montrer ultérieurement, qu'en présence de catalyseur. Il n'est à notre avis pas douteux, que ce catalyseur était constitué dans le cas du travail de l'auteur précité, par l'excès d'acide chlorhydrique. En appliquant le même mode opératoire à l'alcool isopropylique nous avons pu préparer le dithio-allophanate correspondant



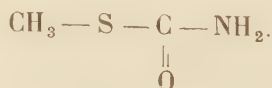
encore inconnu, accompagné également de petites quantités de xanthogèneamide isopropylique



L'alcool méthylique, par contre, se comporte différemment ; dans des conditions de travail analogues à celles que nous décrivions pour les alcools éthylique et isopropylique, il ne nous a pas été possible d'isoler le dithio-allophanate dissymétrique ; il ne se forme que de la xanthogèneamide

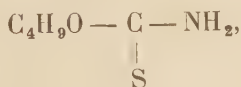


souillée par des traces de S-méthyle-thio-uréthane.

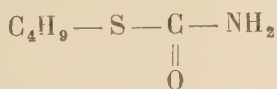


Au cours de la réaction, on constate, d'autre part, la formation d'hydrogène sulfuré, de méthylmercaptan, de disulfure de méthyle ; il reste dans le ballon, où est effectuée l'opération, des produits complexes de décomposition ainsi que de l'acide cyanimido-dithiocarbonique et non de l'acide xanthydrique, comme l'avait indiqué Blankenhorn. L'acide cyanimido-dithiocarbonique se forme d'ailleurs également en petites quantités au cours des réactions effectuées, à chaud, entre l'acide sulfocyanique et les divers alcools que nous avons examinés jusqu'à présent. Avec l'alcool méthylique, Blankenhorn obtenait principalement de la S-méthyle-thio-uréthane, ce qui était encore dû à la présence de gaz chlorhydrique libre.

L'alcool butylique normal, dans les mêmes conditions opératoires, conduit à la xanthogèneamide butylique

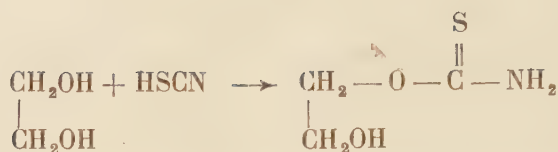


à côté de S-butyle-thio-uréthane

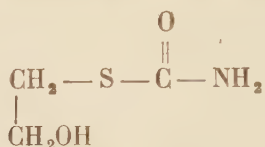


comme produit secondaire. Nous n'avons pas réussi à isoler, dans ce cas, le dithio-allophanate dissymétrique correspondant.

Le glycol réagit beaucoup plus rapidement que les mono-alcools, mais avec une seule de ses fonctions alcooliques, quelle que soit la proportion d'acide sulfocyanique mise en œuvre ; il se forme la xanthogèneamide correspondante :



à côté de petites quantités de S-oxyéthyle-thio-uréthane



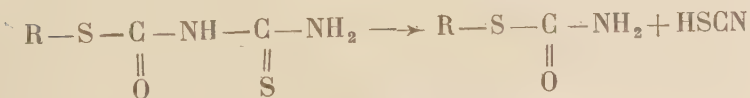
Lorsque ces réactions sont effectuées en présence de diluants, on observe, suivant les alcools envisagés, des résultats quelque peu différents. Nous avons étudié systématiquement cette question dans le cas de l'alcool éthylique, en diluant successivement avec de l'éther, du benzène, de tétrachlorure de carbone et de l'acide acétique glacial. En milieu éthéré, la réaction est lente et une partie de l'acide sulfocyanique se transforme en acide xanthydrique ; on ne trouve en fin de réaction que des thio-uréthanes sans dithio-allophanate, sans doute par le fait que la réaction a lieu à une température relativement basse. En diluant avec du tétrachlorure de carbone on observe, par contre, la formation d'éther dithio-allophanique, à côté de S-éthyle-thio-uréthane et de xanthogèneamide. Les solutions benzéniques d'acide sulfocyanique se décomposent déjà, à froid, en donnant rapidement de l'acide xanthydrique. Rück et Steinmetz ont trouvé (1), par des mesures cryoscopiques, que ces solutions renferment un

1. *Loc. cit.*

équilibre entre les formes monomère et dimère de l'acide sulfocyanique. Nous avons remarqué que ces solutions benzéniques d'acide sulfocyanique peuvent être rendues stables par l'addition d'au moins 2 mol. d'alcool par rapport à l'acide sulfocyanique présent; ces proportions d'alcool et d'acide correspondent à la combinaison moléculaire $2 \text{ C}_2\text{H}_5 \text{ OH.HSCN}$ de Klason. La solution ainsi stabilisée contient encore, après avoir été chauffée à reflux pendant 20 heures, 30 % d'acide non transformé à côté d'acide cyanimido-dithio-carbonique, de S-alcoyle-thio-uréthane et de peu de xanthogèneamide.

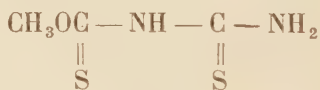
Si on emploie l'acide acétique glacial comme diluant, on obtient de l'éther dithio-allophanique et des uréthanes à côté d'acide cyanimido-dithio carbonique ; il se forme en même temps de l'acétate d'éthyle dû à une éthérification d'une partie de l'alcool, en présence d'acide sulfocyanique agissant comme catalyseur.

En résumé, les divers diluants agissent en ralentissant la réaction entre alcool et acide : cette réaction étant plus lente, nécessite, pour être complète, un temps de chauffe plus long, ce qui favorise la décomposition de l'éther dithioallophanique, formé dans une première phase de la réaction. C'est à la décomposition de cet éther qu'on doit vraisemblablement attribuer la présence de S-alcoyle-thio-uréthane,

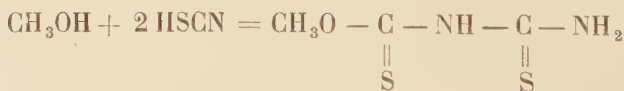


dans tous les cas, où on maintient le mélange réactionnel à ébullition prolongée.

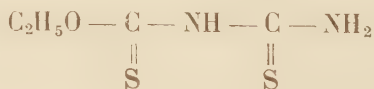
Nous avons signalé, que, par ébullition des solutions d'acide sulfocyanique dans l'alcool méthylique anhydre, on ne trouve pas, en fin d'opération, d'éther dithioallopannique. Cet éther fait défaut quelle que soit la durée d'ébullition ; comme il aurait pu se former intermédiairement et être décomposé par l'ébullition, nous avons effectué la réaction à température ordinaire : la solution méthylique d'acide sulfocyanique est, soit conservée, en vase clos, pendant quelques semaines, soit concentrée par évaporation sous vide ; dans les deux cas, il y a formation, à côté d'acide xanthydrique et de méthyle-xanthogèneamide, d'un produit nouveau qui est bien un éther dithio-allophanique, mais l'ester symétrique encore inconnu.



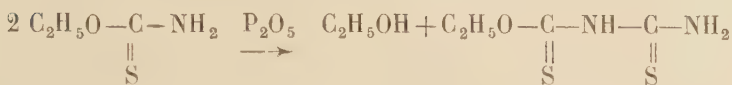
Celui-ci se distingue nettement de l'éther dissymétrique, d'une part, par le fait que, traité avec de l'alcali ou de l'acide, il libère de l'alcool méthylique et non du mercaptan et, d'autre part, par l'absence de la saveur amère caractéristique des esters dithioallopaniques dissymétriques :



En étendant cette réaction à l'alcool éthylique, nous avons pu identifier, dans les mêmes conditions opératoires, du dithioallopannique d'éthyle symétrique :



déjà préparé par action de pentoxyde de phosphore sur l'éthylxanthogèneamide (1).



En résumé, l'étude de l'action de l'acide sulfocyanique sur les alcools simples, en absence de catalyseurs ou de déshydratants, nous conduit à distinguer, d'une part les réactions à température ordinaire, et d'autre part, les réactions à température élevée ; au cours des premières, il se forme des dithioallophanates symétriques et de l'acide xanthydrique, alors qu'au cours des secondes il apparaît des dithioallophanates dissymétriques, et de l'acide cyanimido-dithiocarbonique ; dans les deux cas, il se forme, en même temps, des xanthogèneamides, à côté de petites quantités de S-alcoyle-thio-uréthanes, de sulfocyanate ainsi que de mercaptans, lesquels résultent, sans doute, d'une décomposition partielle des produits formés.

En nous appuyant sur les hypothèses généralement admises pour la constitution de l'acide sulfocyanique, et sur les considérations (2) relatives aux transformations en milieu de solvants organiques, nous pouvons interpréter nos résultats de la manière suivante :

A froid : Nous admettons, comme le suppose Klason (3), pour les solutions aqueuses, que l'acide sulfocyanique, en solutions alcooliques concentrées, est susceptible de se dé-

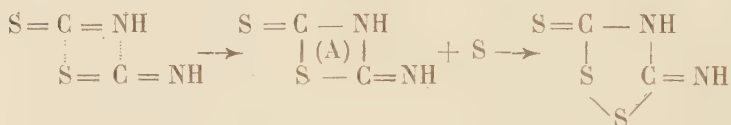
1. Bilmann et Berrum, *D. Chem. Ges.*, t. 50, p. 509.

2. Premier chapitre, p. 10.

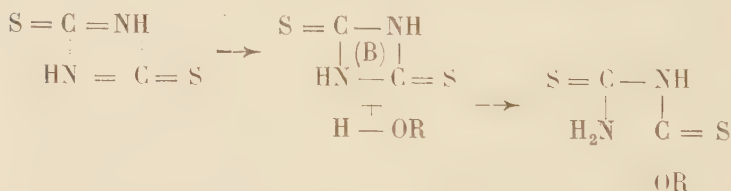
3. Klason, *J. für pr. Chem.* (2), t. 35, p. 405 (1887) ; voir aussi chapitre 1^{er}, p. 23.

composer en soufre et acide cyanhydrique, et de former, en fin de réaction, à côté de ce dernier, de l'acide xanthydrique.

Nous pouvons supposer que le mécanisme de cette réaction passe, conformément aux considérations hypothétiques déjà développées page 23, par la formation d'un dimère A qui fixe le soufre libéré :

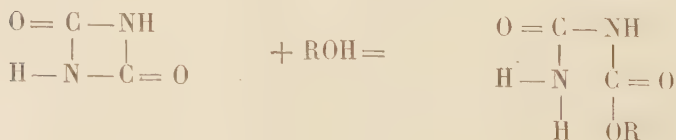


D'autre part, l'acide isosulfocyanique, en se transformant simultanément en acide di-isosulfocyanique (B), peut donner, par addition d'une molécule d'alcool, soit en opérant, à froid, des dithio-allophanates symétriques :

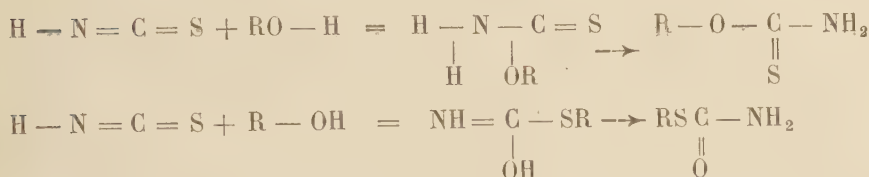


soit en chauffant, comme nous l'avons également déjà relaté page 24, des dithio-allophanates dissymétriques.

Cette explication permet d'ailleurs d'interpréter, d'une manière analogue, la formation des allophanates obtenus par Wöhler (*loc. cit.*) en admettant un acide di-isocyanique symétrique hypothétique :



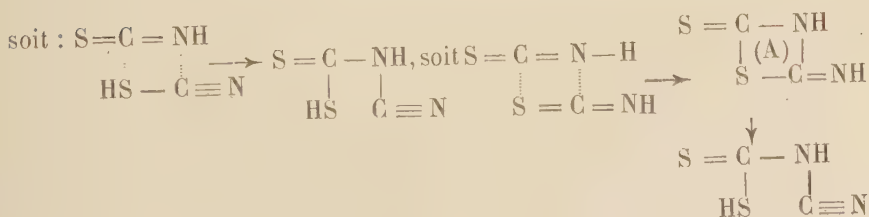
A côté de l'acide xanthydrique et du dithioallophanate symétrique, il apparaît encore dans nos réactions exécutées, à froid, des thio-uréthanes ; elles sont dues, vraisemblablement, toutes les deux, à une addition sur l'acide isosulfocyanique :



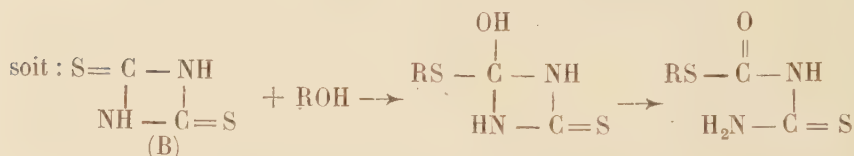
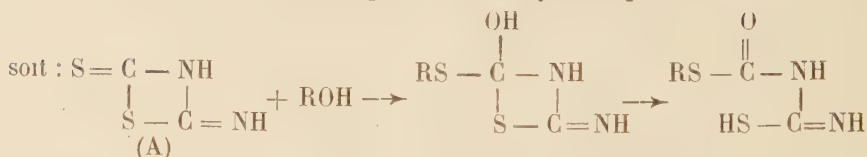
A chaud. — L'élévation de température favorisant, nous l'admettons, la transformation de l'acide sulfocyanique normal en acides iso- et di-isosulfocyanique, au point d'empêcher la décomposition en soufre et acide cyanhydrique, supprime la formation d'acide xanthydrique.

L'acide cyanimidodithio-carbonique et les dithio-allophanates dissymétriques trouvent, par conséquent, sans doute leur origine, conformément au développement de l'hypothèse que nous venons d'exposer et que nous avons déjà mentionnée page 23, dans les mécanismes suivants :

En ce qui concerne l'acide cyanimidodithio-carbonique :



Quant aux dithio-allophanates dissymétriques :



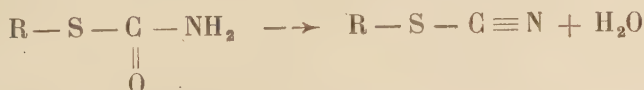
Les thio-uréthanes formées simultanément peuvent résulter aussi bien d'une addition directe de l'alcool sur l'acide isosulfocyanique, que d'une décomposition partielle des éthers dithio-allophaniques qui se produisent dans la première phase de la réaction.

Il convient toutefois de souligner que l'inverse, c'est-à-dire, la formation, par exemple, des dithio-allophanates dissymétriques, ne peut être le résultat d'une action secondaire des S-alcoyle-thio-uréthanes sur l'acide sulfocyanique. Nous avons en effet tenté, en vain, de réaliser cette réaction, dans différentes conditions opératoires. La présence des deux thio-uréthanes donnerait d'ailleurs naissance à un mélange de deux dithio-allophanates que nous n'avons jamais pu observer.

Le fait que l'un des éthers se forme exclusivement, à froid, et l'autre à chaud, et que le dithio-allophanate symétrique n'est pas transposé en composé dissymétrique par l'action de la chaleur, vient appuyer l'hypothèse des deux mécanismes différents d'addition de l'alcool sur des acides di-isosulfocyaniques, l'un s'effectuant à froid et l'autre à chaud.

2° ALCOOLS ET ACIDE SULFOCYANIQUE EN PRÉSENCE DE CATALYSEURS
OU DE DÉSHYDRATANTS.

Après les essais que nous venons de relater, nous avons effectué des réactions entre alcools et acide sulfocyanique en présence de catalyseurs ou de déshydratants, en vue de favoriser la formation d'éthers. Nous avons constaté, que, dans ce cas, la réaction prépondérante est toujours une réaction d'addition de l'alcool sur l'acide sulfocyanique avec formation de S-alcoyle-thio-uréthane. En opérant à froid, on ne trouve pas de sulfocyanate ; à chaud, par contre, on en trouve de petites quantités provenant d'une réaction secondaire de déshydratation de l'uréthane formée en premier lieu, car, en effet, la quantité de sulfocyanate augmente en même temps que la durée de l'action du déshydratant est prolongée :



Nous avons employé successivement de l'acide sulfurique concentré, de l'acide phosphorique, du gaz chlorhydrique, du pentoxyde de phosphore. La vitesse de réaction entre alcools et acide sulfocyanique augmente avec la teneur en acide minéral. Nous avons pu la suivre par des déterminations acidimétriques. Nous avons, par ailleurs, mis à profit cette réaction pour la préparation des S-alcoyle-thio-uréthanes qu'on arrive à obtenir ainsi avec d'excellents rendements.

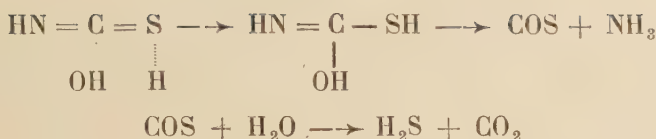
Nous avons fait également des essais avec le chlorure de zinc qui tient une place à part. Le chlorure de zinc réagit moins rapidement que les autres catalyseurs et déshydratants. En effet, en admettant que l'acide sulfocyanique s'unit au chlorure de zinc pour former un acide complexe (ZnCl_2 , CNS) H, comparable aux combinaisons similaires entre chlorure de zinc et acide acétique glacial (1), on comprend que l'acide sulfocyanique ainsi fixé, se comporte différemment, notamment en ce qui concerne sa décomposition et sa polymérisation. Il n'empêche pas la formation de O-alcoyle-thio-uréthane, il favorise par ailleurs la décomposition de S-alcoyle-thio-uréthane en mercaptan et hydrogène sulfuré, à tel point qu'on ne trouve plus cette uréthane en fin de réaction. Nous avons pu contrôler ceci en chauffant séparément de la S-alcoyle-thio-uréthane et du chlorure de zinc.

Nous avons signalé (2) que l'acide sulfocyanique en milieu aqueux, en présence d'acide minéral, est décomposé avec formation d'oxysulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque. Klason admet que ces produits proviennent d'une décomposition d'acide thio-carbonique formée intermédiairement, par fixation d'une molécule d'eau sur le groupe thio carbonyle de l'acide isosulfocyanique (3).

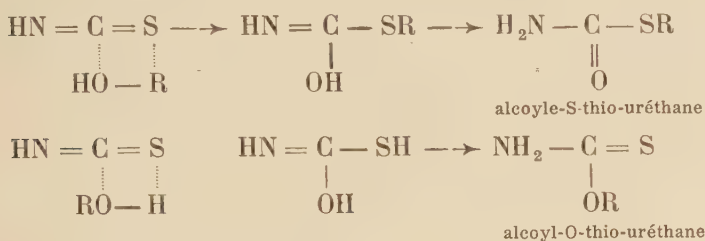
1. Meerwein, *Zeits. f. ang. Chem.*, 1926, t. 39, p. 1191, *Ann.*, t. 453.

2. Premier chapitre, p. 16, 1927 et 1928, p. 256, t. 453.

3. Klason, *J. f. pr. Chem.*, 1887, t. 36, p. 57.



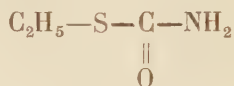
Nous pouvons adopter une hypothèse analogue pour expliquer les phénomènes que nous avons constatés en milieu alcoolique, en présence d'acide, il y aurait fixation d'une molécule d'alcool sur le groupe thio-carbonyl :



Cette étude de l'acide sulfocyanique, en *milieu de solvants organiques*, en présence d'acides minéraux, nous a conduit, d'autre part, à la préparation du chlorure de thio-urée dont l'étude fera l'objet du prochain chapitre.

N'ayant jamais obtenu comme réaction primaire dominante entre alcools et acide sulfocyanique, des éthers sulfocyaniques, nous sommes obligé d'admettre qu'en milieu alcoolique, à froid et à chaud, l'acide sulfocyanique réagit sans sa forme iso ou sénévolique, corps non saturé, doué d'un pouvoir d'addition très marqué mais dépourvu de toutes propriétés acides, donc de pouvoir éthérifiant. Ce pouvoir d'addition se retrouve d'ailleurs dans les dérivés de l'acide iso-sulfocyanique, les sénévols $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, qui donnent avec les alcools des thio-uréthanes substituées $\text{R}-\text{NH}-\text{CS}-\text{O}-\text{R}$. Les sulfocyanates RSCN dérivant de l'acide sulfocyanique normal ne sont au contraire pas

capables d'additionner les alcools ; le sulfocyanate d'éthyle C_2H_5-SCN par exemple, traité en absence d'eau, avec de l'alcool éthylique et de l'acide chlorhydrique fournit de la S éthyle-thio-uréthane



et non pas une uréthane substituée, sans doute à la suite d'une scission préalable en chlorure d'éthyle et acide sulfocyanique (1) qui réagirait par la suite avec de l'alcool.

B. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

1) Préparation de solutions d'acide sulfocyanique dans les solvants organiques.

L'action de l'acide sulfocyanique sur les alcools peut être effectuée, soit, comme le fit Blankenhorn en opérant avec l'alcool en excès, en excluant tout autre diluant, soit en exécutant l'opération dans un solvant indifférent approprié.

Les procédés employés sont, par conséquent, les suivants :

1. A. Pinner, *D. Chem. Ges.*, t. 14, p. 1082, 1881.

a) Nous dissolvons l'acide sulfocyanique pur (1), en introduisant, dans le récipient même, où il a été préparé, et avant qu'il ait pu subir une altération visible, l'alcool et, le cas échéant, le solvant approprié.

b) Nous partons d'une solution concentrée (2) de sulfocyanate de potassium ou d'ammonium en donnant la préférence à ce dernier et traitons cette solution maintenue à 5°-10° et bien agitée par une quantité insuffisante d'acide sulfurique de 50 à 70 %. La liqueur est ensuite extraite par de l'éther qui en retire l'acide sulfocyanique libéré. La solution étherée, après avoir été déshydratée au moyen de sulfate de sodium anhydre, est filtrée et concentrée à volonté par évaporation, pour la mettre en œuvre avec l'alcool.

c) Lorsque les sulfocyanates alcalins sont solubles dans l'alcool, comme c'est le cas pour les alcools méthylique, éthylique, propylique, on peut directement libérer l'acide sulfocyanique dans ces solutions, comme l'a préconisé Blankenhorn (1) par passage de gaz chlorhydrique sec. Cette méthode présente toutefois l'inconvénient de conduire à des liqueurs qui retiennent toujours du gaz chlorhydrique gênant. Nous avons préféré ajouter goutte à goutte, sous bonne agitation et en refroidissant une quantité insuffisante de monhydrate d'acide sulfurique. Ce mode opératoire, seulement d'apparence violent, fournit dans des conditions avantageuses, après filtration du sulfate alcalin

1. Voir partie expérimentale, 1^{er} chapitre

2. Klason, *J. f. pr. Chem.*, t. 35, p. 400.

insoluble, un milieu de réaction exempt et d'acide sulfurique et d'eau.

La teneur en acide sulfocyanique dans les diverses liqueurs obtenues a été contrôlée, par des têtes convenablement diluées avec de l'eau, au moyen de soude caustique normale. Nous avons pu constater alors, que, quelle que fût la nature du solvant, la stabilité de l'acide sulfocyanique est compromise aussitôt qu'une certaine concentration est dépassée. Cette concentration dépend essentiellement de la nature du solvant.

Les solutions benzéniques, par exemple, déjà à partir d'une concentration de 5 %, contiennent, après quelques heures, un précipité d'acide xanthydrique. Il en est de même pour les solutions dans le toluène, la ligroïne, le tétrachlorure de carbone, etc. Des essais de stabilisation de ces solutions par addition de pyridine, hydroquinone, acide benzène-sulfonique ne donnent aucun résultat satisfaisant.

Les solutions les plus stables sont les solutions alcooliques et éthérées, par suite, sans doute, de dissolution dans ce milieu, de combinaisons moléculaires formées intermédiairement :



Bien que l'acide soit très soluble dans ces deux solvants, nous avons constaté qu'on ne peut pas dépasser certaines concentrations sans qu'il y ait également décomposition immédiate. La concentration critique est d'environ 25 % dans le cas de l'éther et de 25 à 30 % dans le cas de l'alcool. Des solutions éthérées à 20 % se conservent, par contre, plusieurs jours, pour ainsi dire sans décomposition.

En introduisant de l'acide sulfocyanique solide dans l'alcool éthylique à 0°, de manière à obtenir une solution d'acide à 50 %, on observe, en abandonnant le liquide à la température ordinaire, que, vers 10°, s'amorce une réaction très vive accompagnée d'un dégagement de chaleur tel, que l'alcool est complètement volatilisé ; l'acide sulfocyanique est transformé en un polymère jaune brun, complètement soluble dans une soude caustique de 5 %. Ce polymère est donc exempt d'acide xanthydrique.

2) Alcool et acide sulfocyanique en absence de catalyseur et de déshydratant

I. — ALCOOL MÉTHYLIQUE :

a) *A chaud :*

Une solution de 15 % d'acide sulfocyanique dans l'alcool méthylique anhydre, obtenu par distillation sur du calcium métallique, est portée à ébullition au bain-marie jusqu'à disparition presque totale de la réaction acide, c'est-à-dire, pendant 6 à 8 heures. On constate, au cours de l'ébullition, un départ continu d'hydrogène sulfuré et de méthylmercaptan. Lorsque la réaction est terminée, on laisse refroidir et filtre un produit cristallisé en aiguilles jaunes. Ce produit présente toutes les propriétés de l'acide dithio-cyanique de Klason, il se décompose vers 200°-210°. Dans l'eau, à température ordinaire, il est pour ainsi dire insoluble et ne donne pas de réaction colorée avec les sels ferriques ; il en est de même dans l'alcool,

où il est également peu soluble, à froid. En chauffant, par contre, en milieu aqueux ou alcoolique, on observe avec les sels ferriques une coloration rouge brun nettement différente de celle que produit dans les mêmes conditions l'acide sulfocyanique libre. Nos dosages de soufre et d'azote confirment la constitution de l'acide cyanimidodithio-carbonique.

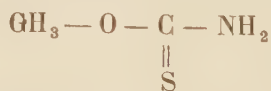
Subst. 0,1002 gr $N_2 = 27$ cmc.4, $t = 19^\circ$, $p = 740$ mm., soit 23,77 % N_2 .

Subst. 0,1681 gr. $BaSO_4$ pesé = 0,7316 gr., soit 54,7 % S.

Calculé pour $(HSCN)_2$: $N = 23,73$ % $S = 54,3$ %.

Le filtrat résultant de la séparation de l'acide cyanimidodithio-carbonique, est distillé, sous vide, pour éliminer l'alcool en excès ; celui-ci passe, à température ordinaire, à 20 à 25° , souillé par de l'acide non transformé et par de petites quantités de disulfure de méthyle $CH_3S-S-CH_3$, reconnaissable à son odeur caractéristique. A 85° , sous 14 mm., passe un liquide incolore qui cristallise dans le récipient, où on le recueille et qui fond à 43° .

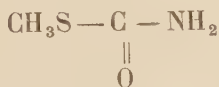
Ce composé est scindé par l'alcali en alcool méthylique, ammoniacque, sulfocyanate de sodium, sans formation de mercaptan ; ces réactions, ainsi que le point de fusion, nous indiquent que nous sommes en présence de xanthogèneamide méthylique ou O-méthyle-thio-uréthane :



déjà préparée par Salomon (1) par action d'ammoniac sur l'éther diméthylique de l'acide dithio-carbonique.

1. *Journ. f. prakt. Chem.* (2) t. 8, p. 115.

En continuant la distillation, on constate l'apparition de petites quantités d'une substance qui cristallise déjà dans le tube abducteur du ballon à distiller, et qui fond à 107°. Cette substance, qui est scindée, par l'alcali, en ammoniacque et méthylmercaptan, n'est autre que la S-méthylethio-uréthane déjà obtenue et décrite par Blankenhorn (1).



Le résidu de distillation contient, à côté de peu d'acide dithio-cyanique, des produits résineux de décomposition.

La quantité de xanthogèneamide formée correspond, suivant les expériences, à 7-10 % de l'acide sulfocyanique mis en œuvre. L'acide cyanimido-dithiocarbonique se forme en proportions variables avec la concentration de la solution alcoolique. En faisant passer les gaz dégagés au cours de l'ébullition, dans une solution de sulfate de zinc ammoniacal, nous avons obtenu un précipité de sulfure et de mercaptide de zinc qui, après lavage à l'eau bouillante et séchage, contient un pourcentage de soufre correspondant à 6-7 % d'acide, transformé en hydrogène sulfuré.

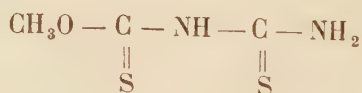
Nous avons répété les mêmes expériences en opérant, soit en présence de diluant, éther, benzène, soit en variant le temps de chauffe ; mais à des variations de pourcentage près pour les produits obtenus, nos résultats ont été identiques.

1. *Journ. f. prakt. Chem.*, (2), t. 16, p. 375:

b) *A froid.*

En concentrant sous vide, à une température ne dépassant pas 23°, une solution fraîchement préparée d'acide sulfocyanique dans l'alcool méthylique pur, on observe la formation d'un produit jaune, amorphe. Ce produit, séparé par filtration, fond à 162° et constitue après cristallisation, en présence de noir animal, dans l'alcool éthylique, des aiguilles blanches qui fondent à 183-186°. Traité par de la soude caustique, il libère de l'ammoniac et de l'alcool méthylique. Cette décomposition, rapprochée de l'absence de mercaptan, indique que le groupe méthyle ne peut être uni par l'intermédiaire d'un atome de soufre.

Propriétés et analyse ne pouvant cadrer ni avec une S-méthyle-thio-uréthane, ni avec la xanthogèneamide correspondante, mais par contre avec un dithio-allophanate de la nature du dithio-allophanate symétrique tel qu'il a été obtenu avec l'alcool éthylique, nous lui attribuons la formule :



Analyse :

Subst. : 0,0346 gr. — N₂ = 3 cmc. 72 — t = 20°, p = 754 mm. soit 18,66 % N₂.

Subst. : 0,1126 gr. — BaSO₄ pesé = 0,3239 gr., soit 43,68 % S.

Calculé pour C₃H₆ON₂S₂ : N = 18,67 % S = 42,67 %.

Le produit jaune qui accompagne ce dithio-allophanate

n'est autre que de l'acide xanthydrique ; en effet, il cristallise de l'alcool ou de l'eau en aiguilles jaunes se décomposant à 200° ; il est scindé, par les alcalis caustiques en soufre et sel de l'acide cyanimido-dithio-carbonique.

L'analyse confirme ces résultats :

Subst. : 0,0603 gr., N₂ mesuré = 9 cmc. 93 à 20° ; sous 752 mm., soit 18,51 % N.

Calculé pour C₂H₂N₂S₂ : 18,88 % N.

Le filtrat résultant de la séparation du dithio-allophanate et de l'acide xanthydrique, contient de petites quantités de xanthogèneamide qu'on sépare par distillation sous vide.

Nous avons répété des expériences analogues en abandonnant une solution méthylique de 20-25 % d'acide sulfocyanique, en vase clos pendant 4 semaines. Nous avons obtenu les mêmes résultats que précédemment, toutefois, la proportion d'éther dithio-allophanique augmente d'une manière appréciable, alors que la quantité d'acide xanthydrique formé concurremment, diminue.

II. ALCOOL ÉTHYLIQUE.

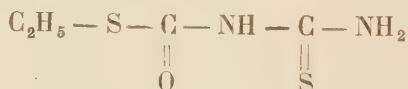
a) *A chaud.*

Comme dans le cas de l'alcool méthylique, une solution de 15 % d'acide sulfocyanique dans l'alcool éthylique anhydre, est portée à ébullition au bain-marie jusqu'à disparition presque totale de la réaction acide.

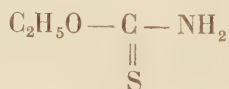
On laisse refroidir la solution jaune ainsi obtenue puis on filtre le produit blanc jaunâtre qui a précipité. En

recristallisant de l'alcool éthylique, on peut isoler un composé cristallisé en aiguilles blanches, très peu solubles à froid, à côté d'un autre produit jaune, plus soluble et qui n'est autre que l'acide dithio-cyanique ou cyanimido-dithio-carbonique.

Ce produit fond à 174-175° ; traité par la soude caustique, il libère de l'ammoniaque et de l'éthylmercaptan : ces réactions, ainsi que le point de fusion, nous indiquent que nous sommes en présence du dithio-allophanate d'éthyle dissymétrique



déjà obtenu, dans les mêmes conditions opératoires, par Blankenhorn (1). Nous signalerons que ce composé possède une saveur amère très prononcée qu'on retrouve dans l'homologue isopropylique que nous étudions plus loin. Le filtrat précédent donne, par distillation sous vide, d'abord de l'alcool qui entraîne l'acide sulfocyanique en excès, puis un liquide qui passe à partir de 60°, sous 14 mm. et qui est un mélange de sulfocyanate d'éthyle $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN}$ et de O-éthyle-thio-uréthane :



Ces deux derniers produits ne correspondent chacun qu'à environ 1 % de l'acide sulfocyanique employé, alors que l'éther dithio-allophanique correspond à 25 % de l'acide.

Le ballon à réaction contient, en fin d'opération, des

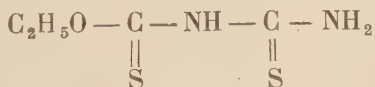
1. *Loc. cit.*

produits complexes de décomposition provenant vraisemblablement en partie, d'une scission de l'éther dithio-allophanique, favorisé par la présence de l'acide sulfocyanique en excès ; on remarque d'ailleurs au cours de l'ébullition de la solution alcoolique d'acide sulfocyanique, le départ de mercaptan et d'hydrogène sulfuré.

En répétant les mêmes expériences en présence de diluants, nous n'avons constaté que de faibles variations de pourcentage des différents produits formés au cours de la réaction.

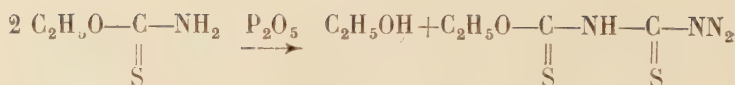
b) *A froid.*

En opérant comme dans le cas de l'alcool méthylique, c'est-à-dire soit en concentrant sous vide à la température inférieure à 25° une solution fraîchement préparée d'acide sulfocyanique dans l'alcool éthylique anhydre, soit en abandonnant la même solution en vase clos pendant plusieurs semaines, nous avons observé la formation à côté d'acide xanthydrique prépondérant, d'un produit cristallisant de l'alcool en aiguilles blanches fondant à 175°. Ce produit possède les propriétés du dithio-allophane d'éthyle symétrique



déjà décrit par Bilmann et Bjerrum (1) qui l'ont obtenu par action de pentoxyde de phosphore sur l'éthylxanthogèneamide :

1. *D. Chem. Ges.*, 1917, t. 50, p. 509.

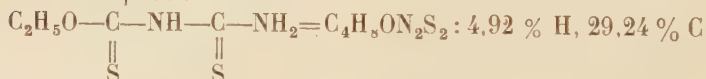


L'analyse du produit a été effectuée d'après la méthode de ter Meulen (1) :

Subst ; 0,028 g. — $\text{CO}_2 = 0,0298$ g. — $\text{H}_2\text{O} = 0,0086$ g.

Trouvé 3,43 % H et 29,02 % C

Calculé pour :



Cet ester, isomère du composé dissymétrique obtenu en opérant à chaud, ne possède pas de saveur amère.

Le filtrat alcoolique contient, à côté d'acide sulfocyanique non transformé, de petites quantités d'éthyle-xanthogèneamide. Le rendement en éther dithio-allophanique ne dépasse jamais 10 %.

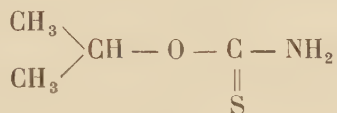
III. — ALCOOL ISOPROPYLIQUE.

A chaud.

Une solution de 15 à 20 % d'acide sulfocyanique dans l'alcool isopropylique, desséchée par distillation sur de la chaux, est portée à ébullition au bain-marie. Au bout de quelques minutes, apparaît une coloration jaune, puis un précipité orangé dont la quantité va en augmentant. Après 3 à 4 heures d'ébullition, on laisse le liquide refroidir puis on filtre. Le précipité ainsi isolé est constitué par de l'acide dithio-cyanique presque pur.

1. *Analyses organiques*, 2^e éd. 1931, Dunod, Paris.

On distille le filtrat, sous vide, pour éliminer l'excès d'alcool et d'acide sulfocyanique non transformé. Il reste une masse pâteuse qu'on extrait à l'éther. La solution éthérée abandonne, lors de l'évaporation, un corps qui, après cristallisation de l'eau, fond à 80-81°. Ce corps, traité par la soude caustique, libère de l'ammoniac et régénère l'alcool isopropylique. Ces propriétés, ainsi que le point de fusion, nous indiquent que nous nous trouvons en présence de l'isopropyle-xanthogèneamide



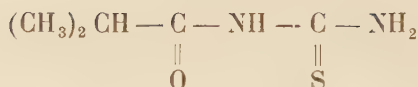
déjà préparée par Bror Holmberg (1) par action d'ammoniac sur le xanthate d'isopropyle.

Subst : 0,1042 — N₂ 11,20 cm³ — t₀ — 22° p — 743 mm —
soit 11,82 % N

Calculé pour (CH₃)₂ CH—O—C—NH₂ = C₄H₉ONS : N=11,7 %

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array}$$

Le résidu insoluble dans l'éther donne, après cristallisation de l'eau, un produit en aiguilles blanches fondant à 150-152°, très soluble dans les alcools et dans l'acétone. Il possède la saveur amère rappelant celle du dithioallophanate d'éthyle dissymétrique. Traité par de l'alcali, il dégage de l'ammoniac et de l'isopropylmercaptan ; ces propriétés nous permettent d'admettre que le produit examiné est le dithio-allophanate d'isopropyle dissymétrique encore inconnu.



Le dosage d'azote confirme cette hypothèse :

Subst : 0,0619 — N₂ = 8 cmc. 7, à 15°, sous 742 mm, soit N = 15,98.

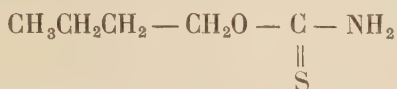
Calculé pour C₅H₁₀ ON₂S : N = 15,72 %.

Le rendement en éther dithio-allophanique est d'environ 5 % alors que celui en isopropylxanthogèneamide s'élève à 10-12 %. Au cours de la séparation des produits résultant de la réaction entre acide sulfocyanique et alcool isopropylique à chaud, nous n'avons donc pas trouvé trace de S-isopropyle-thio-uréthane.

IV. — ALCOOL BUTYLIQUE NORMAL.

Une solution de 15-20 % d'acide sulfocyanique dans l'alcool butylique normal, desséché par distillation sur de la chaux, est portée à ébullition au bain-marie pendant 2 à 3 heures. Il apparaît petit à petit un précipité jaune ; on constate en même temps, au cours de l'opération, un départ continu de mercaptan et d'hydrogène sulfuré. On laisse refroidir et on filtre. Le résidu est constitué par un mélange d'acide dithio-cyanique et de sulfocyanate d'ammonium. Le filtrat est évaporé sous vide, il y a départ d'alcool, de mercaptan et d'acide sulfocyanique non transformé. A 125°-126° sous 13 mm. distille un liquide blanc qui, par refroidissement, se prend en masse fondant à 20-21°. Ce composé est scindé par la soude caustique en

alcool butylique et ammoniacque, c'est la n-butyle-xanthogèneamide



déjà préparée par Bror Holmberg (4).

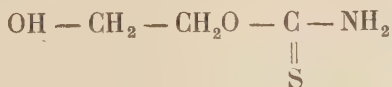
Subst. : 0, 4696 gr. N₃ 16 cmc.3 à 22° sous 735 mm.,
soit N = 18,45 %.

Calculé pour C₅H₁₁ONS : 10,52 % N

Nous n'avons pu isoler, dans cette réaction, ni éther dithio-allophanique dissymétrique, ni S-butyle-thio-uréthane ; nous admettons pourtant qu'il a pu se former de petites quantités d'éther dithio-allophanique, vu la saveur amère caractéristique de la solution alcoolique.

V. — ETHYLÈNE-GLYCOL.

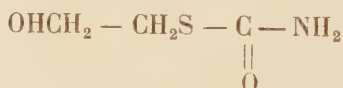
Une solution de 15 à 20 % d'acide sulfocyanique dans l'éthylène glycol, est chauffée pendant 2 heures au bain-marie. Le liquide se colore légèrement en jaune ; après refroidissement, on sépare les traces d'acide dithio-cyanique qui s'est formé et on distille sous vide l'excès de glycol et d'acide sulfocyanique. L'extraction, à l'éther de la masse résiduaire, donne une solution, de laquelle on sépare un produit cristallisé en aiguilles blanches, fondant à 68-69°. Ce corps, par action d'alcali, libère de l'ammoniac sans qu'il y ait départ de mercaptan, le dosage d'azote nous montre que nous sommes en présence de l'oxyéthylxanthogèneamide



Subst. 0,0977 gr. — $N_2 = 10$ cmc. 1 à 21° sous 754 mm.,
soit $N = 11,61 \%$.

Calculé pour $C_3H_7O_2NS$: 11,57 % N.

Le résidu insoluble dans l'éther contient de petites quantités d'acide dithio-cyanique, de sulfocyanate d'ammonium à côté d'un corps qui, après cristallisation de l'eau, fond à 145-146°. Ce dernier corps est coupé par l'alcali avec mise en liberté d'ammoniac et formation de mercaptan ; ces propriétés correspondent à la S-oxyéthyle-thio-uréthane



ce qui est confirmé par l'analyse :

Subst. : 0,0977 N_2 mesuré : 10 cmc. 1 à 21° sous 754 mm.,
soit 11,61 % N.

Calculé pour $C_3H_7O_2NS$: 11,57 % N.

3) Action de l'acide sulfocyanique sur les alcools en présence de catalyseur ou de déshydratant.

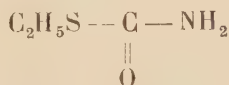
L'effet des catalyseurs ayant été examiné d'une manière particulièrement approfondie dans le cas de l'alcool éthylique, nous commençons par la description des essais faits avec cet alcool.

1) Alcool éthylique.

a) En présence d'acide sulfurique.

On traite une solution alcoolique de sulfocyanate d'ammonium par de l'acide sulfurique 100 %, en léger excès, de

manière à ce que la solution résultante d'acide sulfocyanique contienne environ 5 à 10 % d'acide sulfurique (1) par rapport à l'acide sulfocyanique. On filtre le sulfate d'ammonium et on porte le liquide, à l'ébullition, au bain-marie pendant 2 à 3 heures. On constate, au cours de la réaction, l'apparition d'une coloration jaune en même temps qu'il y a départ d'hydrogène sulfuré et de mercaptan. En refroidissant, il se sépare des cristaux jaunes d'acide disulfocyanique. On filtre et évapore l'excès d'alcool sous vide ; à partir de 65° passe un mélange de sulfocyanate d'éthyle et de xanthogèneamide en petites quantités. Il reste un résidu qui, après cristallisation de l'alcool, fond à 106-107°; c'est de la S-éthylthio-uréthane



dont le pourcentage s'élève à 50-55 % de l'acide sulfocyanique mis en œuvre.

En effectuant la réaction à température ordinaire, les résultats restent les mêmes, mais la durée de réaction est beaucoup plus longue.

Le même essai, effectué en milieu de tétrachlorure de carbone, donc à température un peu plus basse, conduit à 40-50 % d'S-éthylthio-uréthane, 15 % d'acide dithiocyanique et de petites quantités de sulfocyanate d'éthyle et de xanthogèneamide.

La présence d'acide sulfurique catalyse la réaction entre alcool et acide sulfocyanique, en favorisant l'apparition

1 La quantité d'acide sulfurique mise en œuvre n'amène pas de complications du fait de la réaction avec l'alcool éthylique.

de S-éthylthio-uréthane. Cet effet empêche, d'autre part, la formation, à froid, d'ester dithio-allophanique symétrique et la transformation de l'acide sulfocyanique en acide xanthydrique. L'effet catalytique de l'acide sulfurique est déjà sensible à froid on peut le suivre en titrant, après des temps déterminés, l'acidité d'une solution alcoolique, maintenue à température constante au thermostat ; le tableau comparatif suivant résume ces mesures et montre que l'acidité relative des solutions diminue beaucoup plus rapidement en présence d'acide sulfurique :

Temps	0	1 j.	2 j.	4 j.	18 j.
<i>Solution sans H_2SO_4</i>					
cm ³ NaOH $\frac{n}{2}$ pour 5 cm ³ sol.	15,15	15,1	14,5	14,2	14,2
<i>Solution avec H_2SO_4</i>					
cm ³ NaOH $\frac{n}{2}$	35,6	32,9	29,6	27,5	15,3

b) *En présence d'acide chlorhydrique ou phosphorique.*

Les résultats restent encore les mêmes ; il n'y a que des variations dans le pourcentage des produits formés. Si l'on opère en présence de pentoxyde de phosphore, en petites quantités, on n'empêche pas la formation d'éther dithio allophanique dissymétrique à côté de S-éthylthio-uréthane toujours prépondérant. Par contre, en employant un gros excès de pentoxyde de phosphore, on ne trouve plus que de la S éthylthio-uréthane et du sulfocyanate d'éthyle ; c'est ainsi, qu'en partant de 24 gr. HSCN, 50 gr. P₂O₅, 200 cmc.

C_2H_5OH , nous avons séparé, après 4 heures d'ébullition : 65 % de S-éthylthio-uréthane et 5 % de sulfocyanate d'éthyle.

c) *En présence de $ZnCl_2$.*

Nous chauffons pendant 4 à 5 heures, au bain-marie, une solution de 15 gr. HSCN et 20 gr. de chlorure de zinc dans 100 cmc. d'alcool. On constate un départ continu d'éthylmercaptan. On refroidit et élimine l'excès d'alcool sous vide ; le résidu est dissous dans l'eau pour éliminer les sels de zinc, puis extrait à l'éther. La solution éthérée, séchée, est évaporée ; elle contient 20 % de sulfocyanate d'éthyle et 5 à 10 % de xanthogèneamide.

II. — ALCOOL MÉTHYLIQUE.

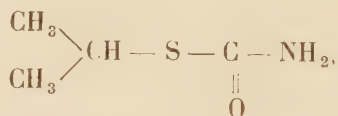
Les résultats sont analogues à ceux que nous venons de relater dans le cas de l'alcool éthylique.

C'est ainsi qu'une solution méthylique d'acide sulfocyanique, chauffée à ébullition, pendant 5 à 6 heures, en présence d'un léger excès d'acide sulfurique, donne 50 % de S-méthyl-thio-uréthane, à côté de petites quantités de sulfocyanate de méthyle et de traces d'acide dithiocyanique.

III. — ALCOOL ISOPROPYLIQUE.

En opérant comme précédemment, en maintenant, au bain-marie, une solution d'acide sulfocyanique dans l'alcool isopropylique, en présence d'acide sulfurique, nous isolons

un produit blanc fondant à 125°. Ce corps est scindé par la soude caustique en ammoniacque et mercaptan, c'est la S-isopropyle-thio-uréthane

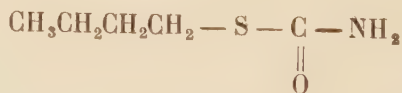


préparée déjà par Weeler et Barnes (1), par l'action d'iode d'isopropyle sur l'O-isoamylmono-thiouréthane.

La S-isopropylthio-uréthane se forme, dans notre réaction, avec un rendement de 60 %.

IV. — ALCOOL BUTYLIQUE NORMAL.

Nous faisons passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution d'acide sulfocyanique dans l'alcool butylique normal ; on porte, au bain-marie, pendant 2 à 3 heures. Par refroidissement, on sépare l'acide dithiocyanique formé, et on distille le filtrat sous vide, on isole ainsi de petites quantités de xanthogèneamide souillée par du sulfocyanate d'éthyle. La masse résiduaire, recristallisée de l'eau, donne un produit fondant à 98-100° ; elle est scindée, par la soude caustique, en ammoniacque et mercaptan butylique ; ces propriétés correspondent à la S-butylthio-uréthane :



1. *Am. Soc.*, t. 22 p. 149.

encore inconnue ; le dosage d'azote confirme cette hypothèse :

Poids de subst. : 0,1713 gr. N_2 mesuré = 15 cmc. 4,
soit : 10,3 % N_2 .

Calculé pour $C_5H_{11}ONS$: 10,55 % N_2 .

Le résultat est le même en remplaçant l'acide chlorhydrique par de l'acide sulfurique. Le rendement en S-butylthio-uréthane est, dans les deux cas, d'environ 60 %.

V. — ETHYLE-GLYCOL.

On maintient pendant 2 à 3 heures au bain-marie une solution d'acide sulfocyanique dans le glycol, en présence de 3 à 4 % d'acide sulfurique par rapport à l'acide sulfocyanique employé. Après quoi on distille sous vide. La masse résiduaire est lavée à l'eau pour enlever totalement le glycol, puis recristallisée ; on obtient un composé fondant à 145-146° et correspondant à 50 % de l'acide sulfocyanique mis en œuvre ; c'est la S-oxy-éthyle-thiouréthane déjà décrite (1).

La S-oxy-éthyl-thio-uréthane étant scindée par les alcalis, en ammoniacque et mercaptan, nous voyons dans cette réaction une méthode originale permettant d'aboutir à un éthanol-thiol $CH_2OH \cdot CH_2SH$.

1. Page 80.

DEUXIÈME PARTIE

« Chlorure de thio-urée »⁽¹⁾, chlorure de
l'acide thionecarbamique ou chlorure de
thio-carbamyle.



La formation du chlorure de thio-urée n'a été signalée, à notre connaissance, que par P. Klason (2) et encore d'une façon problématique puisque cet auteur remarque dans son mémoire, que les difficultés pour obtenir le produit en quantité suffisante, empêchent de l'examiner de plus près.

Le chlorure de thio-urée n'a été d'ailleurs mentionné, par la suite, que par hypothèse (3) (3a).

Les expériences de Klason concernaient l'action de le gaz chlorhydrique sur le rhodanate de potassium et correspondaient à la synthèse du chlorure d'urée ($\text{Cl} . \text{CO} . \text{NH}_2$)

1. Nous avons utilisé dans le texte, par mesure de commodité, la désignation de chlorure de thio-urée.

2. *Journ. Fr. Chem.*, 1887, t. 36, p. 57.

3. Henry Bergreen, *D. chem. Ges.*, 1888, t. 21, p. 339 : Bergreen avait essayé en vain d'obtenir le chlorure thio-urée en opérant avec du thio-phosgène et du sel d'ammoniac conformément au mode de préparation imaginé par Gattermann et Schmidt, *D. chem. Ges.*, 1887, t. 20, p. 118, pour l'obtention du chlorure d'urée en faisant réagir le phosgène sur du sel ammoniac.

3a. *Beilsteins Handbuch*, 1921, 4^e. éd., t. 3, p. 145.

réalisée par Wöhler (1) qui avait fait réagir le gaz chlorhydrique, sur du cyanate de potassium.



Klason établit que, dans ces conditions, le rhodanate demeure pour ainsi dire inaltéré et qu'il faut, pour déclancher une réaction, humecter légèrement le sel et l'exposer à un abondant excès de gaz chlorhydrique. Le rhodanate de potassium qui est placé, à cet effet, dans un tube approprié, fournit avec un courant de gaz chlorhydrique en excès, un sublimé blanc, lequel chauffé avec ménagement, dans cette atmosphère, se dépose, partiellement du moins, sous forme neigeuse, sur les parois froides du tube. Klason, qui avait également opéré sur du rhodanate de mercure, dit textuellement, qu'on obtient toujours très peu de substance, parfois rien du tout. En projetant cette substance dans l'eau, elle s'anime d'un mouvement giratoire et se dissout facilement en produisant une liqueur, qui renferme, en proportion équimoléculaire, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfocyanique. Klason admet qu'il en est de même pour la substance solide, et il conclut qu'elle correspond « en toute vraisemblance » au chlorure de thio urée :



Nous sommes arrivés, au contraire, à l'obtenir, avec certitude, au cours de recherches relatives à l'action de l'acide sulfocyanique sur des alcools monovalents saturés, recherches qui ont fait l'objet du deuxième chapitre de la deuxième partie du présent travail.

1. *Lieb Ann.*, 1843, t. 43, p. 357.

Ces recherches avaient mis rapidement en évidence que pour éclaircir le mécanisme de la réaction, auquel se prêtent les alcools simples, il convenait de pouvoir les engager, en proportions bien définies, dans un milieu indifférent, et notamment de pouvoir préserver, dans ce milieu, l'acide sulfocyanique des faciles altérations prématurées et inopportunes auxquelles il se prête

Ayant établi, par ailleurs, que la réaction entre acide sulfocyanique et alcool ne se produit nettement qu'avec le concours d'acides minéraux, et, en particulier, d'acide chlorhydrique, nous avons essayé de préciser le rôle de ce dernier et de l'engager seul, à l'état de gaz anhydre, sur la solution étherée, également desséchée, de l'acide sulfocyanique.

C'est précisément cette investigation, qui a conduit à la mise au point de la préparation nette et facile du chlorure de thio-urée, par l'introduction de gaz chlorhydrique desséché, dans une solution étherée anhydre d'acide sulfocyanique :



Il convient toutefois de mentionner, dès à présent, que cette formation de chlorure de thio-urée n'intervient pas dans l'action de l'acide sulfocyanique sur les alcools en présence de gaz chlorhydrique. Les produits de cette réaction sont en effet différents de ceux que fournit le chlorure de thio-urée avec les mêmes alcools.

Pour en revenir au mode de préparation du chlorure de thio-urée, la solution d'acide sulfocyanique dans l'éther, qui est primitivement légèrement rose, se décolore rapidement sous l'influence du gaz chlorhydrique introduit, et

prend, en général, au bout de quelque temps d'introduction une teinte jaune. Malgré la dessiccation préalable de la solution étherée, au moyen de sulfate de sodium calciné ou de chlorure de calcium anhydre, il n'est apparemment guère possible d'empêcher complètement une légère décomposition d'acide sulfocyanique en acide xanthhydrique. Celui-ci difficilement soluble, cause, sans doute, cette coloration jaune, et précipite, au fur et à mesure, que la solution se concentre. Une filtration permet de l'éliminer et d'aboutir à un filtrat limpide et incolore, dans lequel l'introduction du gaz chlorhydrique est reprise et poursuivie. Cette introduction donne lieu, d'autre part, à une légère élévation de température, qui facilite avantageusement l'entraînement de l'éther et concentre la liqueur de réaction. Il se produit finalement un fin précipité blanc. Dès que celui-ci n'augmente plus, le gaz chlorhydrique est remplacé par un courant d'azote sec, qui évacue l'excès du gaz chlorhydrique. L'éther entraîné pendant l'opération, qui renferme également de l'acide sulfocyanique, est recueilli dans une allonge convenablement refroidie, afin de pouvoir être réemployé.

Le précipité filtré et lavé à l'éther anhydre, puis desséché, sous vide, sur du pentoxyde de phosphore, constitue une substance amorphe blanche, relativement stable à l'abri de l'humidité. Elle fume, par contre, à l'air humide, en dégageant de l'acide chlorhydrique. Elle se décompose vers 75-80° sans fondre.

Les rendements, sans tenir compte de l'acide sulfocyanique entraîné par l'éther, pendant l'opération, atteignent, en moyenne, 65 % de ceux calculés théoriquement pour la

formule $\text{NH}_2\text{CS.Cl}$. Celle-ci est confirmée par les dosages d'azote, de soufre et de chlore.

Subst., 0 gr. 1691 ; N, 21 cmc. 63 à 16° sous 749 mm.

Subst., 0 gr. 2523 BaSO_4 pesé : 0 gr. 6096.

Subst., 0 gr. 2549 ; ClAg 0 gr. 3820 — trouvé : N % 14,90 ; S % 33,21 ; Cl % 37,17.

Calculé pour ClCSNH_2 : N % = 14,66 ; S % = 33,57 ; Cl % = 37,11.

La constitution est également vérifiée alcalimétriquement à la suite de la décomposition que subit le chlorure de thio-urée lorsqu'on le projette dans l'eau, où il se dissout facilement en se scindant quantitativement en acide chlorhydrique et acide sulfocyanique. Il fournit une dissociation semblable en l'abandonnant dans un exsiccateur sur de la chaux. Le gaz chlorhydrique étant fixé par la chaux, le produit prend, dans ces conditions, la forte coloration jaune de l'acide xanthydrique qui est formé à côté de l'acide cyanhydrique par la décomposition de l'acide sulfocyanique libéré. Le chlorure de thio-urée est facilement soluble dans les alcools absolus, peu soluble dans l'acide acétique anhydre, d'où, en opérant, à froid, et sans attendre trop longtemps, il peut être reprecipité, en partie du moins, par l'éther. Il est insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone, le benzène, le toluène, etc.

Il réagit instantanément, avec dégagement de chaleur, sur la pyridine ou la diméthylaniline et mène aux chlorhydrates et rhodanates correspondants.

Il en est de même avec l'ammoniac qui, malgré une forte dilution par de l'éther ou du benzène, conduit toujours au

sel ammoniac et au rhodanate d'ammonium (I). Ce résultat peut paraître quelque peu surprenant, en le rapprochant de la formation d'urée et de sel ammoniac, qui a lieu, dans ces conditions, avec son congénère, le chlorure d'urée II (1).



L'allure réactionnelle du chlorure de thio-urée vis-à-vis de l'ammoniac est cependant moins étonnante, en comparant, dans la même réaction, thio-phosgène et phosgène.



Contrairement au phosgène, qui crée avec l'ammoniac, comme le chlorure d'urée, de l'urée et du sel ammoniac (III), le thio-phosgène fournit (2), en passant, sans doute, par le chlorure de thio urée, du chorhydrate et du rhodanate d'ammonium (IV et I).

Le chlorure de thio-urée se dédouble encore de la même manière en réagissant sur une solution éthérée d'aniline, alors qu'en opérant en milieu benzénique, à l'ébullition, il donne de la phénylthio-urée. Il est vrai que, dans ce dernier cas, nous sommes certainement en présence d'une transformation correspondante du rhodanate d'aniline qui, à cette température d'ébullition (80°), s'isomérise en phénylthio-urée.

1. Gattermann et Schmidt, *loc. cit.*

2. Henry Bergreen, *loc. cit.*

Il y aurait encore lieu de vérifier cette action des amines sur le chlorure de thio urée, par la mise en œuvre, soit d'amines moins basiques, soit d'amides ou de sulfonamides. Nous nous réservons d'y revenir plus tard.

Entre temps, nous avons été plus particulièrement intéressés par les propriétés du chlorure de thio-urée, qui se dégagent de son action sur les alcools saturés et, sur le phénol. Il nous importait d'établir jusqu'à quel point il pouvait exister un parallélisme entre les produits qui résultent de cette action et ceux qui se forment, toutes conditions égales, en faisant réagir les mêmes alcools ou le phénol avec l'acide sulfocyanique, en présence de gaz chlorhydrique.

En observant, à propos de la solubilité du chlorure de thio-urée dans les alcools, qu'il ne fallait pas, pour pouvoir le reprécipiter des solutions alcooliques obtenues, abandonner ces dernières trop longtemps à elles-mêmes, nous faisions tacitement allusion à une réactivité qui se déclanche, au bout de relativement peu de temps, entre chlorure de thio urée et alcool. Celle-ci se poursuit lentement à la température ordinaire, plus rapidement en chauffant à 33-60°. Elle conduit, en opérant avec un excès d'alcool ou simplement avec des proportions équimoléculaires, à un dégagement d'acide chlorhydrique et aux *xanthogèneamides* (ou *O-alcoyle-thio-uréthanes*). Les rendements, suivant l'alcool employé, peuvent atteindre, en calculant sur la quantité de chlorure de thio-urée engagée, 80 % de la théorie.

L'équation



a pu être vérifiée, jusqu'à présent, sur les alcools méthyllique, éthylique, isopropylique, n- et iso-butylique et sur l'éthylène-glycol. Elle fournit avec facilité les xanthogène-amides correspondantes :

$\text{CH}_3\text{O}.\text{CS}.\text{NH}_2$ p. f. 42-43°

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CS}.\text{NH}_2$ p. f. 40-41°

i $\text{C}_3\text{H}_7.\text{O}.\text{CS}.\text{NH}_2$ p. f. 79 80°

n $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}.\text{CS}.\text{NH}_2$ p. f. 20-21° p. éb. 123-127° sous 11 mm.

i $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}.\text{CS}.\text{NH}_2$ p. f. 51-53° p. éb. 98° sous 11 mm.

$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2.\text{O}.\text{CS}.\text{NH}_2$ p. f. 68-69°.

L'alcool méthyllique présente toutefois, comme fréquemment le premier terme des séries forméniques homologues, une allure réactionnelle particulière, en ce sens, que la formation de la méthylxanthogèneamide est accompagnée, en opérant avec un excès d'alcool méthyllique, pendant 3 à 4 heures, à l'ébullition, d'une quantité à peu près égale, soit 30 % de *S*-méthyle-thio-uréthane $\text{CH}_3.\text{S}.\text{CO}.\text{NH}_2$.

Les *S*-alcoyle-thio-uréthanes ($\text{R}.\text{S}.\text{CONH}_2$) constituent, d'autre part, précisément les produits de réaction caractéristiques qui sont obtenus en faisant réagir l'acide sulfocyanique sur les mêmes alcools en présence d'acide chlorhydrique ou d'un autre acide minéral, et elles se forment également avec des rendements de 70 à 80 %.

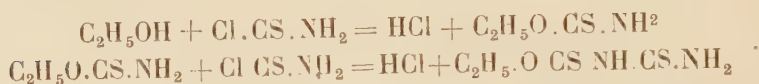
La formation particulière d'une *S*-alcoyle-thio-uréthane à laquelle le chlorure de thio-urée donne exceptionnellement naissance, trouve d'ailleurs son explication logique dans le fait, que le chlorure de thio-urée, en se dissolvant dans l'alcool méthyllique, subit rapidement, déjà à froid,

une dissociation partielle en gaz chlorhydrique et acide sulfocyanique qui est facilement décelable par son odeur spécifique. Cette odeur fait, par contre, défaut à toutes les autres solutions alcooliques qui, en parfait accord avec cette constatation, fournissent pratiquement, tout au plus, des traces de S-alcoyle-thio-uréthanes.

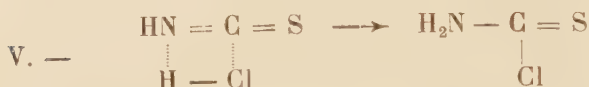
La S-méthyle-thio-uréthane est également formée par le chlorure de thio-urée et avec des rendements encore meilleurs (40 à 50 %), en opérant à froid. Il semblerait que la dissociation en acide sulfocyanique et gaz chlorhydrique, qui se produit dans l'alcool méthylique, se trouve en équilibre avec le chlorure de thio-urée dissous, et que, à froid, les rendements supérieurs soient à attribuer à un déplacement de l'équilibre par suite d'une vitesse de réaction plus grande entre acide sulfocyanique et alcool, en présence d'acide chlorhydrique, qu'entre cet alcool et le chlorure de thio-urée. Cette hypothèse est appuyée, expérimentalement, par la comparaison des allures réactionnelles des autres alcools, où l'acide sulfocyanique *n'est pas* mis en liberté, et où, à froid, la réaction avec cet acide en présence d'acide chlorhydrique, est bien plus rapide qu'avec le chlorure de thio-urée.

La différence dans l'allure réactionnelle et dans les produits de réaction déterminent d'une manière décisive, la constitution du chlorure de thio-urée. Celle-ci correspond, sans aucun doute, au chlorure de thio-carbamyle, ce qui écarte définitivement l'éventualité d'une simple association des molécules de gaz chlorhydrique et d'acide sulfocyanique sous la forme d'une combinaison complexe bi-moléculaire, qui pourrait, à la rigueur, être justifiée par la facile dissociation.

La constitution de chlorure de thio-carbamyle cadre, d'autre part, parfaitement avec l'obtention du dithio-allophanate d'éthyle symétrique, qui est formé en chauffant l'alcool éthylique, en milieu étheré, avec un excès de chlorure de thio-urée :



Nous pouvons conclure que la synthèse du chlorure de thio-urée s'effectue, très vraisemblablement, par addition des éléments du gaz chlorhydrique sur de l'acide sulfocyanique, qui réagit à l'état d'acide isosulfocyanique.

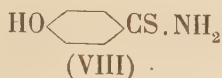
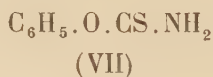


Cet état isosulfocyanique de l'acide sulfocyanique intervient, sans doute, également dans son action sur les alcools en présence d'acide chlorhydrique ou d'un autre acide minéral, qui conduit aux S-alcoyle-thio-uréthanes. L'addition des éléments de l'alcool se fait, il est vrai, dans ce cas, sur le groupe thio-carbonyl (VI) comme nous l'avons déjà signalé précédemment.



En ce qui concerne l'action du chlorure de thio-urée sur le phénol, action que nous avons effectuée avec un excès, soit 2 mol. de phénol, en chauffant, pendant à peu près 6 heures à 50-60°, elle conduit à une masse pâteuse orangé jaunâtre intense. Celle-ci permet d'obtenir avec

un rendement de 40 à 50 %, et à parties égales, de la phénylxanthogèneamide (VII) et de la p-oxythio-benzamide (VIII).



Le produit de réaction brut permet d'isoler également, mais en bien plus petites quantités, du sel ammoniac, de l'o-oxythio-benzamide, et au moins deux matières colorantes jaunes, qui causent, sans doute, essentiellement la forte coloration mentionnée. Ces matières colorantes se rangent très vraisemblablement dans la famille des Aurines.

La *p-oxythio-benzamide* se trouve, en bonne partie du moins, en suspension dans la masse pâteuse, et est intégralement précipitée, par addition de benzène, où elle est complètement insoluble. Il en est de même pour une partie des matières colorantes jaunes qui sont également peu solubles. La *p-oxythio-benzamide* étant, d'autre part, facilement dissoute dans l'eau chaude, plus facilement que le colorant jaune, elle peut être séparée de ce dernier et purifiée par recristallisation des solutions aqueuses en présence de noir animal. Il convient de prendre, au préalable, la précaution de laver, au début, avec du benzène, le précipité brut filtré, pour enlever les dernières traces de phénol.

Les eaux-mères aqueuses évaporées à sec, renferment de petites quantités de sel ammoniac.

La *p-oxythio-benzamide* recristallisée, constitue de fines aiguilles jaunâtres, qui fondent à 175° et se décomposent.

Sa constitution est démontrée par l'analyse :

Subst., 0 gr. 1428 ; N, 11 cmc. 70 à 18° sous 740 mm. ;
trouvé 9,16 % N.

Calculé pour C_7H_7OSN 9,15 % N.

ainsi que par les réactions et transformations suivantes :

Le chlorure ferrique convenablement dilué, donne avec la solution aqueuse de p-oxythio-benzamide une coloration violette caractéristique pour la fonction phénolique. La soude caustique diluée et froide fournit des solutions qui lorsqu'elles sont concentrées reprécipitent, par addition d'acide, le produit inaltéré.

La soude caustique de 25 %, à chaud, dégage de l'ammoniac et forme une liqueur qui renferme du sulfure alcalin et qui, par action de l'acide chlorhydrique, précipite un produit blanc exempt de soufre et d'azote. Celui-ci, recristallisé dans l'alcool, fond à 210° et constitue de l'acide p-oxybenzoïque.

En chauffant enfin la p-oxythio-benzamide à sec au-delà de son point de fusion, elle dégage de l'hydrogène sulfuré et se transforme en p-oxybenzonitrile qui fond à 113°.

La *phénylxanthogèneamide*, étant soluble dans le benzène, passe dans la liqueur benzénique du produit de réaction brut. Celle-ci filtrée du précipité renfermant la p-oxythio-benzamide, dépose une couche résineuse jaune, dont elle peut être séparée par décantation. En la débarrassant, d'autre part, du benzène et du phénol en excès, et en la distillant, sous vide, elle mène à un résidu jaune, qui, parfaitement soluble dans l'eau chaude, donne, après traitement, avec du noir animal, au refroidissement, de beaux cristaux blancs. Ceux-ci fondent à 133°,5 et correspondent

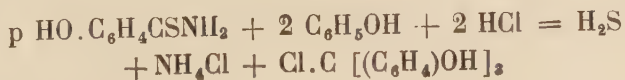
à la phénylxanthogèneamide que Rivier (1) avait déjà préparée, en faisant réagir de l'ammoniac sur le chlorothioformiate de phényle obtenu par action du thio-phosgène sur le phénol.

La couche résineuse jaune qui a été séparée par décantation de la liqueur benzénique fournit, en la traitant abondamment avec de l'éther, un précipité orangé ; celui-ci filtré et lavé avec du benzène, cède à l'alcool bouillant, une partie soluble, fortement colorée et laisse un résidu incolore, qui est du sel ammoniac.

La solution alcoolique concentrée, sépare des cristaux ambrés qui, par recristallisation, présentent le point de fusion 117-118°, caractérisant l'o-oxythio-benzamide (2). Les eaux-mères alcooliques évaporées à sec, fournissent un résidu jaune orangé, qui présente tous les caractères d'une aurine, notamment celui de rougir par les alcalis, sans se décolorer.

La matière colorante jaune mentionnée plus haut, qui est insoluble dans le benzène, rougit également avec les alcalis caustiques, mais se décolore par la suite.

On reproduit facilement la première de ces deux matières colorantes, en chauffant la p-oxythiobenzamide pure avec un excès de phénol, en présence d'acide chlorhydrique. La masse se colore rapidement et dégage de l'hydrogène sulfuré :



1. *Bull. Soc. Chem.* 1905, t. 35; sér. 3, p. 39.

2. *Spilker, D. Chem. Ges.*, t. 22, p. 2770.

L'o.oxythio-benzamide ne se prête pas à cette réaction.

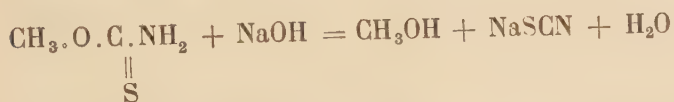
L'action du phénol sur l'acide sulfocyanique en présence d'acide chlorhydrique présente une allure tout à fait différente de celle du phénol sur le chlorure de thio-urée. Elle n'a pas permis jusqu'à présent d'obtenir des produits de réaction bien définis. La majeure partie de l'acide sulfocyanique semble se décomposer sans avoir agi.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

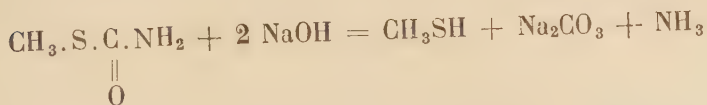
CHLORURE DE THIO-URÉE ET ALCOOL MÉTHYLIQUE.

9 gr. 5 (1/10 mlg.) de chlorure de thio-urée sont introduits dans 30 cmc. d'alcool méthylique préalablement desséchés par distillation sur du calcium métallique. La majeure partie du chlorure de thio-urée se dissout, déjà à froid, et donne une liqueur qui sent nettement l'acide sulfocyanique libre. Elle n'en précipite pas moins, de façon abondante, avec de l'éther, du chlorure de thio-urée inaltéré. La liqueur est chauffée au reflux, à l'ébullition, pendant 3 à 4 heures; elle dépose des cristaux blancs, mais ne dégage que très faiblement du gaz chlorhydrique qui semble, dans ces conditions, demeurer dissout. La liqueur est filtrée, après refroidissement, des cristaux déposés, qui constituent pour ainsi dire exclusivement du sel ammoniac, puis elle est diluée avec de l'eau et neutralisée avec du carbonate de

soude; elle est ensuite extraite à plusieurs reprises avec de l'éther, qui retire la totalité du produit de réaction. La solution éthérée qui en résulte, est desséchée sur du sulfate de sodium calciné, et fractionné sous vide. Après élimination de l'éther, une première fraction passe entre 85 et 105° sous 11 mm. en donnant un liquide incolore qui se prend, dans l'allonge refroidie, en une masse cristalline blanche, elle représente 2 gr. 5, soit un rendement de 28 %, de méthylxanthogèneamide (1) qui a été identifiée par son point de fusion situé à 42-43°, et par l'action de la soude caustique, qui la transforme en alcool méthylique et rhodanate de soude



Une seconde et dernière fraction distille, sous le même vide de 11 mm. entre 110 et 115°, et se congèle également à froid. Le produit congelé est bien cristallisé et fond à 107-108°; il constitue 3 gr. 2 de S-méthylthio-uréthane (2), facile à caractériser par la formation de méthylmercaptan sous l'influence de la soude caustique concentrée :



Le rendement en S-méthylthio-uréthane, qui est de 30 %, est augmenté à 40 et 50 %, en opérant la réaction

1. Salomon, *J. prak. Chem.* (2), t. 8, p. 115; Blankenhorn, *J. pr. Chem.*, (3) t. 16, p. 380; *Beilstein* 1921, t. 3, p. 137.

2. Blankenhorn, *J. f. pr. Chem.*, 1877, (2) t. 16, p. 380.

à froid. Cette augmentation de rendement se fait aux dépens de la xanthogèneamide, en abandonnant la liqueur d'alcool méthylique avec le chlorure de thio-urée 2 à 3 jours à elle-même.

En employant dans la réaction un excès de chlorure de thio-urée (19 gr. — $2/10$ molg.) par rapport à l'alcool méthylique (3 gr. 2 = $1/10$ molg.) et en diluant avec 40 cmc. d'éther anhydre, mélange qui nécessite une ébullition prolongée pour assurer la réaction, il se produit une décomposition prématurée du chlorure de thio-urée, avec coloration jaune de la liqueur de réaction. Celle-ci renferme, entre autres, de notables quantités de sel ammoniac, de produit jaune insoluble et principalement de la S-méthylthio-uréthane.

CHLORURE DE THIO-URÉE ET ALCOOL ÉTHYLIQUE.

En engageant le chlorure de thio-urée dans un excès d'alcool éthylique, on obtient une solution qui ne sent pas du tout l'acide sulfocyanique libre. Celle-ci, chauffée à l'ébullition, donne un produit de réaction qui est essentiellement constitué par l'éthylxanthogèneamide $C_2H_5.O.CS.NH_2$. Elle est obtenue, en opérant comme dans le cas de l'alcool méthylique, avec un rendement atteignant facilement 80 %.

Son isomère la S-éthylthio-uréthane n'est observée qu'en traces à côté de petites quantités d'acide cyanimidodithiocarbonique ($CN.NH.CS.SH$.) et de sel ammoniac.

L'emploi d'un excès de chlorure de thio-urée, qui a été également pratiqué dans les conditions déjà décrites pour l'alcool méthylique, donne lieu à une décomposition pré-

maturée du chlorure de thio-urée. Celle-ci se manifeste par la formation de sel ammoniac et d'acide xanthydrique jaune, qui accompagnent la partie insoluble du produit de réaction.

La liqueur étherée, filtrée de ces produits insolubles, permet d'isoler l'éthylxanthogèneamide avec des traces de son isomère la S-éthylthio-uréthane.

Le résidu insoluble fournit, d'autre part, en l'épuisant à l'eau chaude, outre le sel ammoniac, un produit qui cristallise au refroidissement, et qui représente le dithio-allophanate d'éthyle sym. ($C_2H_5 O.CS.NH.CS.NH_2$) fondant à 173° et que nous avons décrit précédemment. Le rendement en dithioallophanate est de 15 %.

CHLORURE DE THIO-URÉE ET ALCOOL ISOPROPYLIQUE.

L'alcool isopropylique, préalablement desséché en le distillant sur de la chaux vive, est mis en œuvre avec le chlorure de thio-urée dans les mêmes conditions que les alcools méthylique et éthylique. On obtient, en opérant avec un excès d'alcool isopropylique, l'isopropylxanthogèneamide avec un rendement dépassant les 70 %. et sans pouvoir déceler la présence de son isomère. Il peut être facilement recristallisé de l'eau chaude et fond à 80° (1). Il donne, avec la soude caustique, de l'alcool isopropylique.

CHLORURE DE THIO-URÉE ET ALCOOLS N-BUTYLIQUE ET I-BUTYLIQUE.

L'alcool butylique normal distillé sur la chaux vive

1. Bror Holmberg, *Centralblatt*, 1930, t. I, p. 1923, indique $80,3$ et $81,5^\circ$.

donne, en le faisant réagir en excès avec le chlorure de thio-urée dans les conditions habituelles, la n-butylxanthogèneamide (P. 79) qui distille sous 11 mm. à 123-127°. Elle fond anormalement bas, à 20-21°. Le dosage d'azote confirme sa constitution.

Subst., 0,1696 gr. ; N, 16 cmc. 3 à 22° sous 735 mm. ; trouvé 10,45 % N.

Calculé pour $C_6H_{11}ONS$: 10,52 % N.

La i-butylxanthogèneamide, qui s'obtient de la même manière, fond à 51-53° et distille sous 11 mm. à 98°.

L'une et l'autre de ces xanthogèneamides permettent, par action de la soude caustique, de récupérer l'alcool correspondant.

CHLORURE DE THIO-URÉE ET ÉTHYLÈNE GLYCOL.

Un excès de glycol donne avec le chlorure de thio-urée, dans les conditions déjà indiqué es précédemment, mais avec une rapidité frappante, même à froid, et avec un rendement de 80 % l'oxyéthylxanthogèneamide $HO.CH_2CH_2.O.CS.NH_2$. Celle-ci fond à 68-69° et a été recueillie de la liqueur de réaction, en évaporant celle-ci, sous vide, à sec. Le résidu extrait à l'éther, passe entièrement en solution et peut être recristallisé dans ce solvant ou dans le benzène. Cette xanthogèneamide est également facilement soluble dans l'eau.

TABLEAU

des composés nouveaux préparés au cours du présent travail

Noms des composés	Formules	P. F.
Chlorure de thio-urée Chlorure de l'acide thione-carbamique. Chlorure de thiocarbamyle.	$\begin{array}{c} \text{Cl} - \text{C} - \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	— —
Dithioallophanate de méthyle symétrique.	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C} - \text{NH} - \text{C} - \text{NH}_2$ $\begin{array}{c} \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{S} \qquad \qquad \text{S} \end{array}$	185-186°
Dithioallophanate d'isopropyl dissymétrique	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{CH} - \text{S} - \text{C} - \text{NH} - \text{C} - \text{NH}_2$ $\begin{array}{c} \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \text{S} \end{array}$	150-152°
S-butyle-thio-uréthane	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3 - \text{S} - \text{C} - \text{NH}_2$ $\parallel \\ \text{O}$	99-100°
Oxyéthylxanthogène-amide	$\text{CH}_2 (\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{NH}_2$ $\parallel \\ \text{S}$	68-69°
S-oxyéthyle-thio-uréthane	$\text{CH}_2 - (\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{C} - \text{NH}_2$ $\parallel \\ \text{O}$	145-146°
p-Oxythio-benzamide	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C} - \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	175°

CONCLUSION

L'étude présente essaie de mettre en évidence la possibilité de deux allures réactionnelles différentes de l'acide sulfocyanique.

La première est associée à la forme normale de l'acide : $\text{HS} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$. En accord avec les indications d'Ostwald sur les mesures de conductibilité électrique des solutions aqueuses de l'acide sulfocyanique et de ses sels, on peut ranger cet acide parmi les acides minéraux forts, en lui attribuant un degré d'acidité comparable à celui de l'acide chlorhydrique. Cette réactivité se dégage de l'action hydrolytique de l'acide sulfocyanique sur la cellulose en milieu aqueux.

La seconde est attribuable à la forme isosulfocyanique $\text{H} \cdot \text{N} = \text{C} = \text{S}$, pour ainsi dire dépourvue de toute acidité, mais douée d'un pouvoir d'addition très marqué, grâce à la présence du groupement $\text{N} = \text{C} = \text{S}$. Cette réactivité particulière, analogue à celle de l'acide isocyanique, contribue aux phénomènes de décomposition et de polymérisation auxquels l'acide peut donner lieu. Elle intervient dans l'action de cet acide sur les alcools, et enfin dans la formation du chlorure de thio-urée par l'action du gaz chlorhydrique sur l'acide, en milieu anhydre.

L'acide sulfocyanique, à l'état libre, peut, d'après nos

constatations, exister sous deux modifications différentes, à température et à pression ordinaires. L'une, gazeuse et relativement stable à l'abri de l'humidité, semble correspondre à l'acide normal. L'autre liquide est très instable et pourrait correspondre, à notre avis, à l'acide isosulfocyanique.

L'acide sulfocyanique gazeux et anhydre n'a pas d'action sur la cellulose, ni à froid ni à des températures allant jusqu'à 100° C. Par contre, l'acide, en solutions aqueuses, et tant qu'il conserve son individualité chimique, agit sur la cellulose et la désagrège en formant de l'hydrocellulose. Il se comporte, dans ce cas, comme un acide minéral fort, par exemple, l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfocyanique peut perdre son individualité chimique par suite de décomposition. Nos mesures de la stabilité des solutions aqueuses montrent que cette décomposition est fonction de la concentration et de la température. Le degré de stabilité, dans les solvants organiques, semble dépendre de la solubilité de l'acide dans ces solvants. Les produits résultants de cette décomposition sont différents suivant qu'on opère à froid ou à chaud. A froid, il se forme essentiellement de l'acide xanthydrique, $C_2 N_2 S_3 H_2$ et de l'acide cyanhydrique. A chaud, il y a formation de l'acide cyanimidodithiocarbonique $C_2 N_2 S_2 H_2$. Ces décompositions deviennent plus complexes lorsque le milieu lui-même intervient.

De même, combiné aux amines sous la forme des sulfocyanates, l'acide peut perdre son individualité chimique à la suite de transformation, par l'action de la chaleur, de ces sulfocyanates en thio-urées. L'action protectrice de l'acide

sulfocyanique contre l'affaiblissement des tissus de coton, dans la teinture en noir d'aniline, trouvé ainsi son explication.

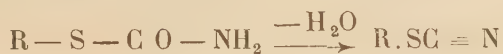
L'action de l'acide sulfocyanique sur les alcools est différente suivant qu'elle se produit à froid ou à chaud, en présence ou en l'absence de catalyseur ou de déshydratant.

A froid, et en l'absence de ces derniers, il se forme un dithio-allophanate d'alcoyle symétrique, $RO - CS - NH - CS - NH_2$, à côté de faibles quantités de xanthogénamide ou $O - \text{alcoyle-thio-uréthane}$ $RO - CS - NH_2$, une partie de l'acide se décompose en formant de l'acide xanthhydrique et de l'acide cyanhydrique.

La réaction, à chaud, et en l'absence de catalyseur ou de déshydratant, conduit à la formation de dithio-allophanate d'alcoyle dissymétrique. $RS - CO - NH - CS - NH_2$, à côté de petites quantités d'O-alcoyl-thio-uréthase et de traces de S-alcoyle-uréthane $R.S - CO.NH_2$, une partie de l'acide se transforme, dans ce cas, en acide cyanimidodithiocarbonique $HS - CS - NH - CN$.

En présence de petites quantités de catalyseur [ou de déshydratant, tels que les acides minéraux, P_2O_5 , etc..., la réaction entre l'alcool et l'acide sulfocyanique conduit invariablement à la S-alcoyle-uréthane. Le $Zn Cl_2$ tient à cet égard une place à part. La réaction est plus lente, une forte décomposition en mercaptan se produit et l'O-alcoyle-thio-uréthane prend naissance. Cette attitude particulière est probablement due à la formation d'un complexe entre l'acide sulfocyanique et le $Zn Cl_2$, du genre $(Zn Cl_2 SCN)H$.

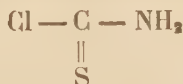
La formation de sulfocyanure d'alcoyle R. SCN observée chaque fois que l'on emploie un excès de déshydratant est due, sans doute, à une réaction secondaire entre le déshydratant et la S-alcoyle-uréthane déjà formée :



Le mécanisme de toutes ces réactions entre alcool et acide sulfocyanique est expliqué dans le deuxième chapitre de la première partie de ce travail.

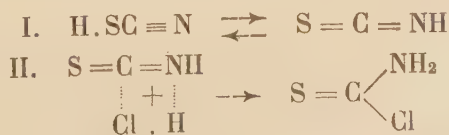
* * *

L'emploi des catalyseurs dans la réaction entre alcool et acide sulfocyanique nous a amené à préciser les conditions nécessaires à la formation de chlorure de thio-urée,



inconnu, pour ainsi dire jusqu'à présent.

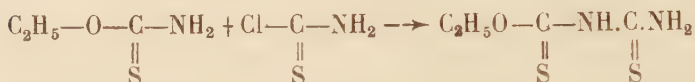
Ces conditions sont caractérisées par un passage assez prolongé de gaz chlorhydrique desséché dans une solution étherée anhydre d'acide sulfocyanique. Le chlorure de thio-urée ne se forme, dans ce cas, qu'au moment où la solution étherée atteint une certaine concentration. Nous croyons qu'à cette concentration, l'acide normal commence à se transformer en acide isosulfocyanique $\text{H.N} = \text{C} = \text{S}$ qui additionne, par la suite, les éléments du gaz chlorhydrique sur sa fonction cétimine.



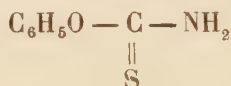
Cette formule de constitution est déduite de l'action de chlorure de thio-urée sur les alcools qui conduit avec un excès ces derniers aux O-alcoyle-thio-uréthanes.



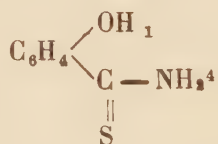
Avec un excès de chlorure de thio-urée, on obtient le dithioallophanate symétrique.



Le chlorure de thio-urée fournit, avec le phénol, la xanthogénamide correspondante :



à côté de la p-oxythiobenzamide :



et de petites quantités du composé ortho.

La formation de ces deux derniers est, sans doute, due à une transposition du premier.

Il se forme aussi au moins deux matières colorantes qui se rangent très vraisemblablement dans la famille des Aurines.

L'une de ces deux matières colorantes prend naissance par l'action de la p-oxythiobenzamide sur un excès de phénol en présence de gaz chlorhydrique.

Le chlorure de thio-urée se scinde dans l'eau en acide chlorhydrique et acide sulfocyanique, se différenciant, ainsi, de son congénère, le chlorure d'urée qui conduit, le cas échéant, au gaz carbonique et chlorure d'ammonium.

Il en est de même pour l'action d'ammoniaque ou d'amines, qui conduit, dans le cas de chlorure de thio-urée, aux rhodanates et non pas aux thio-urées.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

**Relations entre la structure
et la couleur des molécules organiques**

Vu et approuvé :

Paris, le 11 mai 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

le Recteur de l'Académie de Paris.

Pour le Recteur,

l'Inspecteur de l'Académie,

BRIZARD.

